SYNTHESEN UND SPEKTROSKOPISCHES VERHALTEN VON HETEROANALOGEN CARBONYLINDIGO-FARBSTOFFEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hartmut Sieghold
aus Osnabrück

Göttingen 1973

SYNTHESEN UND SPEKTROSKOPISCHES VERHALTEN VON HETEROANALOGEN CARBONYLINDIGO-FARBSTOFFEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hartmut Sieghold
aus Osnabrück

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. W. Lüttke

Korreferent: Professor Dr. Dr. e.h. H. Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 1973

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Lüttke, danke ich herzlich für die freundliche Förderung meiner Arbeit und für sein reges, persönliches Interesse am Fortgang der Untersuchungen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534922_0008

Meiner lieben Frau

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Theoretischer Teil	15
2.1.	HMO-Rechnungen	15
2.2.	Heteroanaloge Carbonylindigos mit >C=NR-Gruppen als Elektronenakzeptor	38
2.2.1.	Indigo-diimid	38
	Synthesemöglichkeiten	38
	Das Schwingungsspektrum des Indigo-diimids	44
	Das Massenspektrum von 23a	70
	Das Kernresonanzspektrum von 23a	73
	Elektronenanregungsspektrum von 23a	78
	Das chromophore System von 23a	88
2.2.2.	Acylierungsprodukt von 23a	105
2.2.3.	Indigo-dianilid	112
2.2.4.	Versuche zur Synthese von Indigo-dialkylimiden	119
2.2.5.	Indigo-dioxim	123
2.2.6.	Thioindigo-diimid	131
2.2.7.	Thioindigo-dianilid	142

		Seite
2.3.	>C=S als Elektronenakzeptor im Indigo	145
2.3.1.	Überlegungen zur Tautomerie	145
2.3.2.	Versuche zur Synthese des 3.3'-Dithionindigos	147
	Schwefelung mit Phosphorpentasulfid	147
	Indol als Ausgangsprodukt	148
	Isatin als Ausgangsprodukt	154
2.4.	>C=CR_2 als Elektronenakzeptor im Indigo	156
2.4.1.	"Ciba Lackrot B"	156
2.4.2.	Cyclopentyliden-oxindol-(3) als Ausgangssubstanz	159
2.4.3.	Kondensation mit Malonsäuredinitril	161
2.5.	Diskussion der Ergebnisse	166
3.	Zusammenfassung	170
4.	Experimenteller Teil	173
4.1.	Allgemeine Angaben	173
4.2.	Beschreibung der Synthesen	177
	Spektrenanhang	204

Verzeichnis der Tabellen

Nr.		Seite
1	Vergleich der Rechenergebnisse bei Variation der Ringheteroatom-Parameter h_X mit den experimentellen Daten für das langwelligste Absorptionsmaximum von Indigo (1a), Selenoindigo (1b), Thioindigo (1c) und Oxindigo (1d).	3
2	Elektronenakzeptorgruppen für heteroanaloge Carbonylindigos.	5
3	Vergleich der Lichtabsorptionsdaten einiger heterocyclischer Ketone mit denen der entsprechenden Sulfoxide.	7
4	Lichtabsorptionsdaten vinyloger Indigoide (29) in Benzol.	17
5	Anregungsenergien ΔE in β-Einheiten bei Variation der h_X- und k_{C-X}-Parameter ausgehend von $h_X = 0{,}67$ und $k_{C-X} = 1{,}0$ ("Donatorvariation").	19
6	Änderung der Ladungsdichte (q) bzw. der Bindungsordnung (p) mit steigendem h_X-Parameter.	19
7	Änderung der Ladungsdichte (q) bzw. der Bindungsordnung (p) mit steigendem k_{C-X}-Parameter.	20
8	Anregungsenergien ΔE in β-Einheiten bei Variation der h_Y- und $k_{C=Y}$-Parameter ausgehend von $h_Y = 1{,}2$ und $k_{C=Y} = 1{,}6$ ("Akzeptorvariation").	23
9	Änderung der Ladungsdichte (q) bzw. der Bindungsordnung (p) mit steigendem h_Y-Parameter.	24
10	Änderung der Ladungsdichte (q) bzw. der Bindungsordnung (p) mit steigendem $k_{C=Y}$-Parameter.	25

Nr.		Seite
11	Elektronegativitäten χ des Heteroatoms und Bindungslängen r der zu untersuchenden Elektronenakzeptorgruppen.	27
12	In DMF gemessene Lichtabsorptionsdaten einiger Isatinderivate.	29
13	Ausgangsparameter für die Beschreibung des Absorptionsverhaltens der Isatinderivate.	30
14	Endparameter für die Beschreibung des Absorptionsverhaltens der Isatinderivate 30 -36.	31
15	Vergleich der in DMF gemessenen langwelligsten Absorptionsbanden einiger Isatinderivate mit den aus der HMO-Rechnung ermittelten Anregungsenergien.	33
16	Nach der HMO-Näherung mit den "Isatin-Parametern" ermittelte Anregungsenergien der heteroanalogen Carbonylindigos.	34
17	NH-Valenzschwingungsfrequenzen des "Indigo-diimids" im assoziierten und im monomeren Zustand.	49
18	Schwingungsfrequenzen ν und Isotopieverschiebungen $\Delta\nu$ bei Deuterierung des "Indigo-diimids".	49
19	Schwingungsfrequenzen ν und Isotopieverschiebungen $\Delta\nu$ bei ^{15}N-Markierung des "Indigo-diimids".	50
20	Charakteristische Frequenzen ν primärer Amide und cyclischer unsubstituierter Amidine.	59
21	Charakteristische Frequenzen ν primärer Enaminoketone in der cis-s-cis-Konfiguration nach J. Dabrowski.	60

Nr.		Seite
22	Zu erwartende Frequenzen ν für unsubstituierte vinyloge Amidine in der cis-s-cis-Konfiguration.	60
23	Schwingungsfrequenzen ν des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) im assoziierten und monomeren Zustand sowie Isotopieverschiebungen Δν bei ^{15}N-Markierung (50).	69
24	Lichtabsorptionsdaten von Indigo (1a) und von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) in Chloroform.	79
25	Lichtabsorptionsdaten von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform, Äthanol und DMSO.	83
26	Elektronenanregungsenergien (ΔE) und Mesomerieenergien (E_M) für heteroanaloge Carbonylindigos und die entsprechenden tautomeren Formen.	89
27	Elektronenanregungsenergien (ΔE) der einzelnen Abbauglieder von 71 und von 78, berechnet für X=NR_2 und Y=NR.	94
28	Elektronenanregungsenergien (ΔE) und Mesomerieenergien (E_M) für "aufgeschnittene", unsymmetrische Farbstoffe der Grund- (83) und Pyrrolstufe (84).	96
29	Lichtabsorptionsdaten von 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (92) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.	111
30	Lichtabsorptionsdaten von 3-(Phenylamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-(phenylimino))-indolin (94) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.	118
31	Lichtabsorptionsdaten des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolins (101) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.	129

Nr.		Seite
32	Lichtabsorptionsdaten des Thioindigo-diimids (114) und des Thioindigos (1c) in Chloroform.	139
33	Lichtabsorptionsdaten des Thioindigos (1c) und des Thioindigo-diimids (114) in Benzol, Chloroform und DMSO bzw. DMF.	
34	Lichtabsorptionsdaten des Thioindigo-dianilids (119) in Benzol, Chloroform und DMSO.	143
35	Die langwelligste Absorptionsbande im Indigo (1a), "Ciba Lackrot B" (143) und N.N'-Diacetylindigo (91).	157
36	Lichtabsorptionsdaten des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolins (146) in Benzol, Chloroform und DMSO.	164
37	Elektronenanregungsenergien (ΔE) bei Variation des Elektronendonators der Farbstoffe 71.	167

Verzeichnis der Abbildungen

Nr.		Seite
1	Syntheseschema des Thionylindigos (8) nach M. Claasz.	6
2	Numerierung der einzelnen Atome im Indigo bei den HMO-Rechnungen.	18
3	Abhängigkeit der Anregungsenergie ΔE von den Parametern h_X bzw. k_{C-X}.	21
4	Abhängigkeit der Anregunsenergie ΔE vom h_Y- bzw. $k_{C=Y}$-Parameter.	26
5	Syntheseschema des Indigo-diimids (23) nach W. Madelung, ausgehend von Oxalsäure-di-o-toluidid (38).	40
6	Syntheseschema des Indigo-diimids (23), ausgehend vom Indol (45).	42
7	IR-Spektrum des Indigos (1a) in KBr.	44
8	IR-Spektrum des Oxindigos (1d) in KBr.	44
9	IR-Spektrum des Selenoindigos (1b) in KBr.	45
10	IR-Spektrum des Thioindigos (1c) in KBr.	45
11	IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) in KBr.	51
12	IR-Spektrum des Indigos (1a) in KBr.	51
13	IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) und des Indigos (1a) in KBr.	51

Nr.		Seite
14	IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) in Hostaflonöl.	52
15	IR-Spektrum des Tetradeutero-indigo-diimids (49) in Hostaflonöl.	52
16	IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) und des Tetradeutero-indigo-diimids (49) in Hostaflonöl.	52
17	IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) in KBr.	53
18	IR-Spektrum des zweifach ^{15}N-markierten Indigo-diimids (50) in KBr.	53
19	IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) und des zweifach ^{15}N-markierten Indigo-diimids (50) in KBr.	53
20	IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) in C_2Cl_4/CS_2-Lösung.	54
21	IR-Spektrum des Dehydroindigo-diimids (48) in KBr.	54
22	IR-Spektrum des 3.3'-Diamino-2.2'-bis-indolyls (42) in Hostaflonöl/Nujol.	54
23	Massenspektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a).	71
24	Massenspektrum des 3-(^{15}N)-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(^{15}N)-imino)-indolins (50).	71
25	NMR-Spektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) in d-DMSO.	74
26	NMR-Spektrum von 23a in d-DMSO, Aromatenbereich auf 100 Hz gedehnt.	74
27	NMR-Spektrum von 23a in THF, Aromatenbereich auf 100 Hz gedehnt.	75

Nr.		Seite
28	Temperaturabhängigkeit der Aromatensignale von 23a in d-DMSO (+20 - +130°).	75
29	Temperaturabhängigkeit der Aromatensignale von 23a in THF (+20 - -60°).	75
30	NMR-Spektrum des 3.3-Dichloroxindols (141) in d-DMSO (Aromatenbereich gedehnt).	76
31	NMR-Spektrum des β-Isatin-imids (32) in d-DMSO (Aromatenbereich gedehnt).	76
32	NMR-Spektrum des Dicyanomethylen-oxindols-(3) (36) in d-DMSO (Aromatenbereich gedehnt).	76
33	NMR-Spektrum des 3-(^{15}N)-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(^{15}N)-imino)-indolins (50).	77
34	UV/S-Spektren von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) (——) und Indigo (1a) (---) in Chloroform.	78
35	UV/S-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform, Äthanol und DMSO.	82
36	UV/S-Spektrum des Dehydroindigo-diimids (48) in Äthanol.	87
37	Moleküldiagramme des Indigo-diimids (23) für den Grundzustand (a) und den ersten angeregten Zustand (b) sowie ein daraus ermitteltes "Differenzdiagramm" (c).	98
38	Moleküldiagramme des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) für den Grundzustand (a) und den ersten angeregten Zustand (b) sowie ein daraus ermitteltes "Differenzdiagramm" (c).	99
39	Moleküldiagramme von 85 für den Grundzustand (a) und den ersten angeregten Zustand (b) sowie ein daraus ermitteltes "Differenzdiagramm" (c).	101

Nr.		Seite
40	Ladungsdichten eines einfachen Merocyanins; (a) Grundzustand, (b) erster angeregter Zustand.	103
41	Massenspektrum des 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (92).	107
42	IR-Spektrum des 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (92) in KBr.	108
43	IR-Spektrum des 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (92) in C_2Cl_4.	109
44	Ausschnitt aus dem C_2Cl_4-Lösungsspektrum des 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (92).	109
45	UV/S-Spektrum des 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (92) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.	110
46	IR-Spektrum des 3-(Phenylamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-(phenylimino))-indolins (94) in KBr.	114
47	UV/S-Spektrum von 3-(Phenylamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-(phenylimino))-indolin (94) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.	117
48	Massenspektrum des Kondensationsprodukts von Indigo (1a) und Benzylamin.	121
49	IR-Spektrum des Kondensationsprodukts von Indigo (1a) und Benzylamin.	122
50	UV/S-Spektrum des Kondensationsprodukts von Indigo (1a) und Benzylamin.	122
51	Massenspektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolins (101).	124
52	IR-Spektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolins (101) in KBr.	127

Nr.		Seite
53	X-H-Valenzbereich des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'methoximino)-indolins (101) in C_2Cl_4.	127
54	UV/S-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolin (101) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.	128
55	Massenspektrum des Thioindigo-monimids (115).	135
56	IR-Spektrum des Thioindigos (1c) in KBr.	136
57	IR-Spektrum des Thioindigo-diimids (114) in KBr.	136
58	IR-Spektrum des Thioindigo-monimids (115) in KBr.	136
59	UV/S-Spektren des Thioindigo-diimids (114) und des Thioindigos (1c) in Chloroform.	139
60	UV/S-Spektrum des Thioindigo-diimids (114) in Benzol, Chloroform und DMSO.	141
61	UV/S-Spektrum des Thioindigo-monimids (115) in Chloroform.	141
62	IR-Spektrum des Thioindigo-dianilids (119) in KBr.	142
63	UV/S-Spektrum des Thioindigo-dianilids (119) in Benzol, Chloroform und DMSO.	144
64	NMR-Spektrum des 3-Mercaptoindols (132a).	151
65	UV/S-Spektrum des "Ciba Lackrot" (143) in Chloroform.	157
66	IR-Spektrum des "Ciba Lackrot" (143) in KBr.	158
67	Massenspektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolins (146).	162

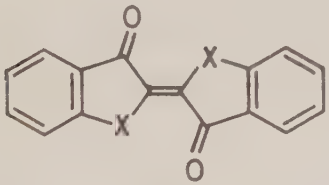
Nr.		Seite
68	IR-Spektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolins (146) in KBr.	162
69	UV/S-Spektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolins (146) in Benzol, Chloroform und DMSO.	165
70	Apparatur zum Arbeiten unter Schutzgas.	176
71	Apparatur zur Darstellung von Leukoindigos unter Ausschluß von Sauerstoff.	188
72	IR-Spektrum von Cyclopentyliden-oxindol-(3) (30) in KBr.	204
73	IR-Spektrum von Isatoxim-(3) (31) in KBr.	204
74	IR-Spektrum von β-Isatin-imid (32) in KBr.	204
75	IR-Spektrum von β-Isatin-anilid (33) in KBr.	205
76	IR-Spektrum von 3-Thionisatin (35) in KBr.	205
77	IR-Spektrum von Dicyanomethylen-oxindol-(3) (36) in KBr.	205
78	IR-Spektrum von 3.3-Dichloroxindol (141) in KBr.	206
79	IR-Spektrum von Oxalsäure-di-o-toluidid (38) in KBr.	206
80	IR-Spektrum von Indolin-(3)-oxim (46) in KBr.	206
81	IR-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin-hydrochlorid (43) in KBr.	207
82	IR-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin-acetat (44) in KBr.	207

Nr.		Seite
83	IR-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin-dihydrochlorid in KBr.	207
84	IR-Spektrum von Leukodianilid in Kel F Öl.	208
85	IR-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolin-hydrochlorid in KBr.	208
86	IR-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-oximino)-indolin-hydrochlorid (102) in KBr.	208
87	IR-Spektrum von 3-Nitro-benzo(b)thiophen (104) in KBr.	209
88	IR-Spektrum von aci-Dinitro-3.3'-(dithionaphthenyl-2.2'-tetrahydrid-2.3.2'.3')-di-Natriumsalz (106) in KBr.	209
89	IR-Spektrum von Dehydroindigo (126) in KBr.	209
90	IR-Spektrum von 3-Mercaptoindol (132a) in KBr.	210
91	IR-Spektrum von 3.3'-Diindolyl-disulfid (135) in KBr.	210
92	IR-Spektrum von 3-Rhodanoindol (139) in KBr.	210
93	NMR-Spektrum von Cyclopentyliden-oxindol-(3) (30) (100 MHz).	211
94	NMR-Spektrum von Isatoxim-(3) (31) (100 MHz).	211
95	NMR-Spektrum von β-Isatin-imid (32) (100 MHz).	211
96	NMR-Spektrum von Isatin-3-anilid (33) (100 MHz).	212

Nr.		Seite
97	NMR-Spektrum von Isatin (34) (100 MHz).	212
98	NMR-Spektrum von 3-Thion-isatin (35) (100 MHz).	212
99	NMR-Spektrum von Dicyanomethylen-oxindol-(3) (36) (100 MHz).	213
100	NMR-Spektrum von 3.3-Dichloroxindol (141) (100 MHz).	213
101	NMR-Spektrum von Oxalsäure-di-o-toluidid (38) (60 MHz).	213
102	NMR-Spektrum von 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (92) (100 MHz).	214
103	NMR-Spektrum von 3-Nitro-benzo(b)thiophen (104) (60 MHz).	214
104	NMR-Spektrum von aci-Dinitro-3.3'-(di-thionaphthenyl-2.2'-tetrahydrid-2.3.2'.3')-di-Natriumsalz (106) (60 MHz).	214
105	NMR-Spektrum von S(3-indolyl)-thiuronium-jodid (134) (60 MHz).	215
106	NMR-Spektrum von 3-Mercaptoindol (132a) (100 MHz).	215
107	NMR-Spektrum von 3.3'-Diindolyl-disulfid (135) (100 MHz).	215
108	NMR-Spektrum von 3-Rhodanoindol (139) (60 MHz).	216
109	Massenspektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin-hydrochlorid (102).	216

1. Einleitung und Problemstellung

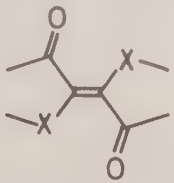
Die Arbeiten von W. Lüttke und M. Klessinger[1,2,3,4] konnten den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei den Indigofarbstoffen (1) klären.



1

a: X = NH
b: X = Se
c: X = S
d: X = O

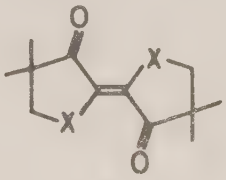
Durch quantenmechanische Untersuchungen mit Hilfe einfacher LCAO-MO- bzw. PPP-Rechnungen ermittelten die Autoren die Gruppierung 2 in der hier angegebenen trans-s-cis-s-cis Konfiguration der Carbonylgruppen als Grundchromophor dieser Klasse.



2

1) W. Lüttke und M. Klessinger, Chem. Ber. 97, 2342 (1964).
2) M. Klessinger und W. Lüttke, Tetrahedron (London) 19, Suppl. 2, 315 (1963).
3) M. Klessinger und W. Lüttke, Chem. Ber. 99, 2136 (1966).
4) M. Klessinger, Tetrahedron (London) 22, 3355 (1966).

Eine experimentelle Bestätigung gelang durch Synthese und Vergleich der spektroskopischen Daten der Verbindungen 3a-c[5,6,7,8] mit denen von 1a-c.



3

a: X = NH
b: X = Se
c: X = S

Die Indigofarbstoffe (1) sind somit als doppelt gekreuzt-konjugierte Systeme je zweier Elektronen-Donator-(X)- und Akzeptor-(C=O)-Gruppen aufzufassen.

Weiterhin konnten die LCAO-MO-Rechnungen in anschaulicher Weise die Abhängigkeit der Lichtabsorption dieser Farbstoffe von der Natur des Elektronendonators beschreiben. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tab. 1 den experimentell bestimmten langwelligsten Absorptionsmaxima[9] gegenübergestellt.

---

5) E. Wille und W. Lüttke, Angew. Chem. 83, 853 (1971).

6) L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 919 (1972).

7) W. Lüttke, H. Hermann und M. Klessinger, Angew. Chem. 78, 638 (1966).

8) H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. 101, 1708, 1715 (1968).

9) G. Kunz, Dissertation, Göttingen 1973.

Tab. 1: Vergleich der Rechenergebnisse bei Variation der Ringheteroatom-Parameter h_X mit den experimentellen Daten für das langwelligste Absorptionsmaximum von Indigo (1a), Selenoindigo (1b), Thioindigo (1c) und Oxindigo (1d).

theor. ber. Größen		experimentelle Daten		
h_X	$\Delta E[\beta]$		χ	λ_{max} a) [mμ]
0,48	0,378	Indigo (1a)	3,0	605
0,67	0,440	Selenoindigo (1b)	2,4	569
1,00	0,543	Thioindigo (1c)	2,5	549
2,00	0,781	Oxindigo (1d)	3,5	424

h_X = Heteroatom-Parameter für das Coulomb-Integral α_X

ΔE = Energiedifferenz zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten π-Orbital

χ = Elektronegativität des Ringheteroatoms nach L. Pauling[10]

a) in sym. $C_2H_2Cl_4$ gemessen

Mit steigendem Parameter h_X wächst die Energiedifferenz zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten π-Orbital (ΔE) an, d.h. es ist eine hypsochrome Verschiebung mit zunehmender Elektronegativität und damit abnehmender Elektronendonatorfähigkeit des Heteroatoms zu erwarten.

---

10) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, New York 1960, S. 90.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß im Indigo (1a) durch Ausbildung inter- und intramolekularer Wasserstoffbrücken die effektive Elektronegativität des Stickstoffs gesenkt wird[3], bestätigen die Elektronenspektren in der Reihe Indigo (1a), Selenoindigo (1b), Thioindigo (1c) und Oxindigo (1d) die Vorhersagen der Theorie recht gut. Die langwelligste π-π^*-Bande wird in der angegebenen Reihenfolge nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben.

Nun ist es naheliegend, auch den Beitrag der Elektronenakzeptorgruppen zur Farbigkeit der Indigofarbstoffe (1) eingehend zu untersuchen. Die Frage, wie sich die Eigenschaften, insbesondere die Lichtabsorption der Indigoide (1) bei Austausch der Carbonylgruppen gegen andere zweiatomige "carbonylartige" Elektronenakzeptoren ändern, wurde bislang aus theoretischer Sicht noch nicht betrachtet.

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen solche Untersuchungen auf der Grundlage der LCAO-MO-Methode durchgeführt werden, da sich diese relativ einfachen Rechnungen bei der Berücksichtigung des Einflusses des Ringheteroatoms auf die indigoiden Eigenschaften bewährt haben (vgl. Tab. 1). Dabei ist beabsichtigt, zur Erfassung des Akzeptor-Einflusses nicht nur das Coulomb-Integral

$$\alpha_Y = \alpha_C + h_Y \cdot \beta_{CC},$$

sondern auch das Resonanz-Integral der Akzeptorgruppe (CY)

$$\beta_{CY} = k_{CY} \cdot \beta_{CC}$$

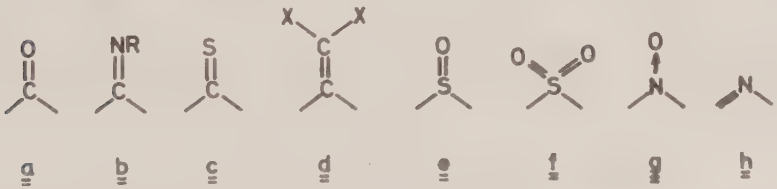
zu variieren.

Dieses Verfahren soll zunächst an Rechnungen, die eine Variation des Elektronendonators zum Inhalt haben, getestet werden, um festzustellen, ob durch Änderung zweier Parameter eine noch bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis erzielt werden kann.

Des weiteren ist zu fragen, welche Gruppierungen an Stelle der Carbonylgruppen als Akzeptoren in Betracht kommen, d.h. an welchen experimentellen Beispielen die Vorhersagen der HMO-Rechnungen zu prüfen sind.

In Tab. 2 sind solche in Frage kommenden Elektronenakzeptorgruppen aufgeführt.

Tab. 2: Elektronenakzeptorgruppen für heteroanaloge Carbonylindigos.



a b c d e f g h

Von einem heteroanalogen Carbonylindigo, bei dem Sulfoxidgruppen (e) an Stelle der Carbonylgruppen die Elektronenakzeptorfunktion übernehmen, berichtet M. Claasz[11]. Er bezeichnet diesen Farbstoff als Thionylindigo (8) und beschreibt ihn als ein dunkel-schwarzblaues Pulver, das im alkalischen Medium mit Natriumdithionit oder Traubenzucker eine braune Küpe ergibt, aus der der Farbstoff jedoch durch Luftoxydation nicht zurückgewonnen werden kann.

---

11) M. Claasz, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1015 (1912).

Im folgenden sind die einzelnen Reaktionsschritte der Synthese kurz wiedergegeben.

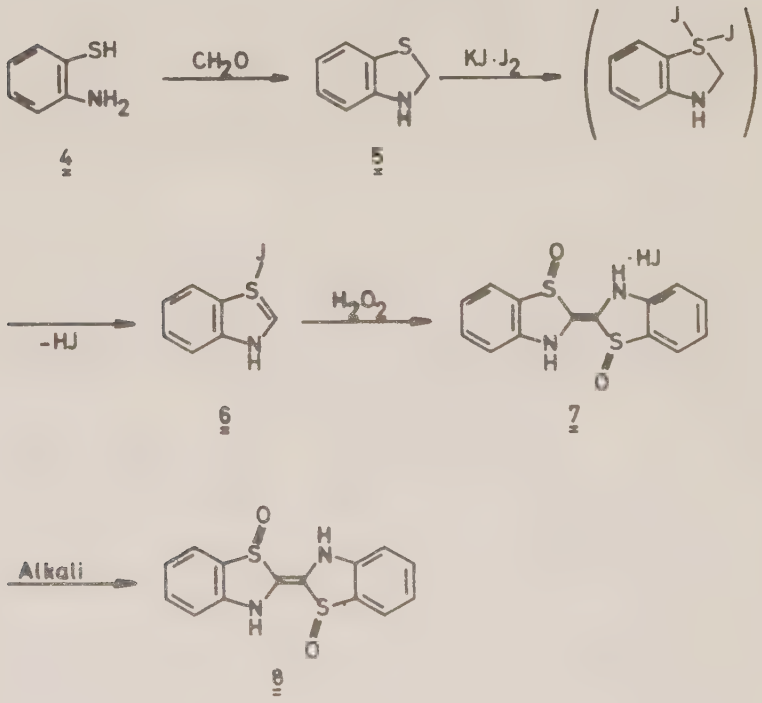


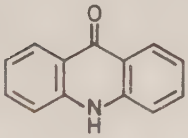
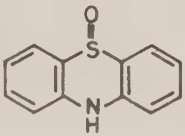
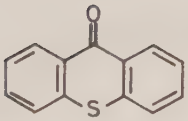
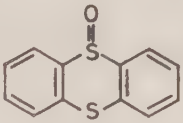
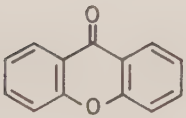
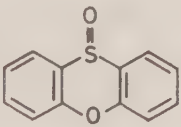
Abb. 1: Syntheseschema des Thionylindigos (8) nach M. Claasz[11].

Zweifel an der tiefen Farbe und damit auch der Struktur der Verbindung 8 veranlaßten J. van Alphen[12], die Synthese von Claasz nachzuvollziehen, was jedoch nicht gelang.

---

12) J. van Alphen, Recueil d. Trav. Chim. d. Pays-Bas 61, 875 (1942).

Der Vergleich der heterocyclischen Ketone Acridon (9), Thioxanthon (10) und Xanthon (11) mit den entsprechenden Sulfoxiden Phenothiazin-S-oxid (12), Thianthren-monoxid (13) und Phenoxathiin-S-oxid (14) zeigt (Tab. 3), daß die

Keton		λmax [mμ] in C_2H_5OH	Sulfoxid		λmax [mμ] in $CHCl_3$
	9	398[13]		12	335[15]
	10	379[14]		13	310[16]
	11	336[14]		14	298[17]

Tab. 3: Vergleich der Lichtabsorptionsdaten einiger heterocyclischer Ketone mit denen der entsprechenden Sulfoxide.

---

13) H. Kokubun, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 599 (1958).

14) S. Kruger und F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1955, 2755.

15) H.J. Shine und E.E. Mach, J. Org. Chem. 30, 2133 (1965).

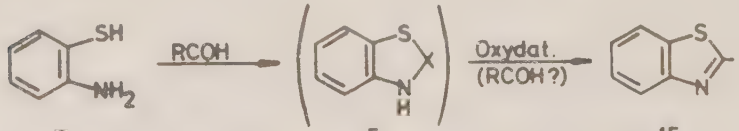
16) H.J. Shine und L. Piette, J. Amer. chem. Soc. 84, 4798 (1966).

17) H.J. Shine und R.J. Small, J. Org. Chem. 30, 2141 (1965).

Bedenken bezüglich der Farbe zu Recht bestanden und die Struktur 8 wahrscheinlich nicht mit dem von Claasz erhaltenen dunkel-schwarzblauen Produkt in Einklang zu bringen ist.

Eine Analyse der vorstehenden Thionylindigo-Synthese gibt Anlaß zur Kritik bei den Reaktionsschritten 4 ⟶ 5 und 6 ⟶ 7.

So führt die Kondensation von o-Mercaptoanilin (4) mit Aldehyden unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei Claasz nach M.T. Bogert und Mitarbeitern[18,19] nicht zu Benzthiazolinen (5), sondern infolge Weiteroxydation zu Benzthiazolderivaten (15).



4 5 15

Auch das Hydrojodid 7, das Reaktionsprodukt der oxydativen Dimerisierung des "Sulfinyljodids" (6), erscheint äußerst fraglich, denn unter den gegebenen Reaktionsbedingungen - Oxydation mit überschüssigem H_2O_2 - sollte sich J_2 und nicht HJ bilden.

Diese Zweifel an der Struktur der Verbindung 8 veranlaßten uns, den Thionylindigo nicht mit in die Untersuchungen einzubeziehen.

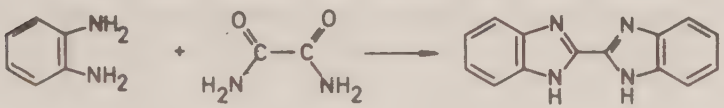
---

18) M.T. Bogert und A. Stull, J. Amer. chem. Soc. 47, 3080 (1925).

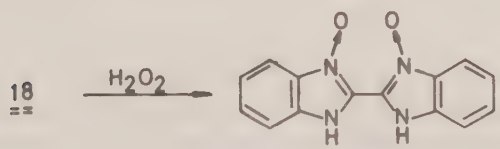
19) M.T. Bogert und H.G. Husted, J. Amer. chem. Soc. 54, 3395 (1932).

Die Sulfonylgruppe (f) scheidet als Elektronenakzeptor aus, da sich infolge der sp^3-Hybridisierung des Schwefels in f keine planare Anordnung des chromophoren Systems bilden kann, was zu einer starken Beeinträchtigung der Konjugationsmöglichkeit führt.

Desgleichen ließen wir das von R. Kuhn und W. Blau[20] durch Oxydation von 2.2'-Bis-benzimidazolyl (18) erhaltene 2.2'-Bis-benzimidazolyl-3.3'-dioxid (19) außer acht. 18 stellten Kuhn und Blau nach einer Vorschrift von E.S. Lane[21] aus o-Phenylendiamin (16) und Oxamid (17) her.



16 17 18



18 19

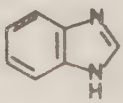
2.2'-Bis-benzimidazolyl-3.3'-dioxid (19) wird in Analogie zum Indigo (1a) - die beiden CO-Gruppen sind durch NO-Gruppen ersetzt - als NO-Indigo bezeichnet und als dunkelviolett bis schwarzer Farbstoff beschrieben.

---

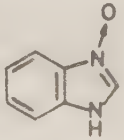
20) R. Kuhn und W. Blau, Liebigs Ann. Chem. 615, 99 (1958).
21) E.S. Lane, J. chem. Soc. (London) 1953, 2238.

Die UV/S-Spektren einer Reihe von Stickstoffheterocyclen haben gezeigt, daß die N-Oxid-Bildung nur eine schwache bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbanden hervorruft[22]. Da 18 eine farblose Verbindung ist, sollte beim Übergang zu 19 nicht ein derartig tief gefärbtes Produkt erwartet werden.

Diese Zweifel an der von Kuhn und Blau beschriebenen tiefen Farbe des NO-Indigos (19) veranlaßten O. Serafimov, W. Seifert, R. Kräßig und H. Zimmermann[23], die Elektronenzustände der Verbindungen 18 und 19 nach dem Verfahren von Pariser, Parr und Pople[24] zu berechnen. Die benötigten Parameter konnten an den Literaturspektren[25] von Benzimidazol (20) und seinem N-Oxid (21) geeicht werden.



20



21

Das Ergebnis dieser PPP-Rechnungen besagt, daß der NO-Indigo (19) farblos oder höchstens gelb sein kann. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den oben beschriebenen Befunden, nach denen fester NO-Indigo (19) eine dunkel-

---

22) R. Kräßig, D. Bergmann, N. Fliegen, F. Kummer, W. Seiffert und H. Zimmermann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74, 617 (1970).

23) O. Serafimov, W. Seiffert, R. Kräßig und H. Zimmermann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75, 5 (1971).

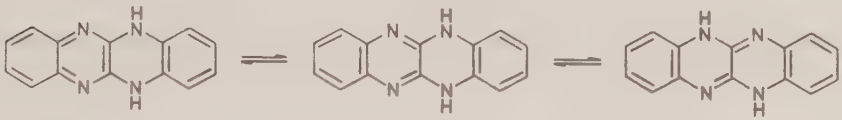
24) R. Pariser, J. chem. Physics 21, 568 (1953).
R. Pariser und RG. Parr, J. chem. Physics 21, 466,767 (1953).
R. Pariser, J. chem. Physics 24, 250 (1956); 25, 1112 (1956).
J.A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).

25) H.-U. Schutt und H. Zimmermann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 54 (1963).

violett bis schwarze Substanz sein soll. Es veranlaßte H. Zimmermann und seine Mitarbeiter, die Synthese nachzuarbeiten[23].

Trotz zahlreicher Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gelang es ihnen nicht, bei der Oxydation von reinem 2.2'-Bis-benzimidazolyl (18) das von Kuhn und Blau beschriebene tief gefärbte Oxydationsprodukt zu erhalten.

Aufgrund neuerer Untersuchungen von R. Kuhn, P. Skrabal und P.H.H. Fischer[26] entsteht bei der Synthese von E.S. Lane[21] neben 2.2'-Bis-benzimidazolyl (18) in 30-40%iger Ausbeute auch ein isomeres Produkt, 5.12-Dihydrochinoxalino(2.3-b)chinoxalin (22), für das drei tautomere Formen denkbar sind.



22

Diese Ergebnisse veranlaßten H. Zimmermann und Mitarbeiter, auch das Isomerengemisch 18/22 der Oxydation zu unterwerfen. Das erhaltene Reaktionsprodukt wies die eingangs beschriebene dunkle Färbung auf. Zu den gleichen Ergebnissen gelangten sie, indem sie reines 22, das auch als Fluoflavin bezeichnet wird, mit H_2O_2 oxydierten.

Daraus ist zu schließen, daß es sich bei dem tief gefärbten Reaktionsprodukt von R. Kuhn und W. Blau[20] nicht um

---

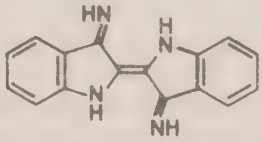
26) R. Kuhn, P. Skrabal und P.H.H. Fischer, Tetrahedron 24, 1943 (1968).

den NO-Indigo (19) handelt, sondern um ein Oxydationsprodukt des Fluoflavins (22) mit bislang unbekannter Struktur.

Die Einführung eines Pyridinstickstoffs (h) als Elektronenakzeptor soll einer anderen Untersuchung[27] vorbehalten bleiben, zumal die Akzeptorgruppen hier in einer trans-s-trans-s-trans-Konfiguration vorliegen.

Es verbleiben also als Elektronenakzeptorgruppen neben der Carbonylgruppe a lediglich die Gruppierungen b, c und d.

Bei dem von W. Madelung[28,29] auf verschiedenen Reaktionswegen synthetisierten Indigo-diimid (23) ersetzen zwei Ketiminogruppen die Carbonylgruppen des Indigos.



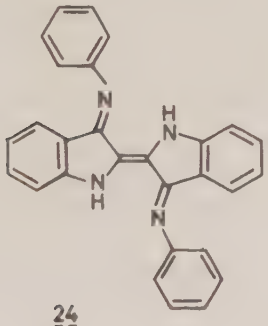
23

Die einzelnen Syntheseschritte und die spektroskopischen Eigenschaften dieses Farbstoffes sollen im zweiten Teil dieser Arbeit untersucht werden. Weiterhin werden die

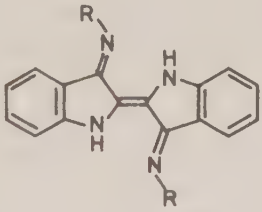
---

27) G. Stingel, Diplomarbeit, Göttingen 1973.
28) W. Madelung, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2259 (1913).
29) W. Madelung, Liebigs Ann. Chem. 405, 58 (1914).

Synthesen des Indigo-dianilids (24), des Indigo-dioxims (25) und eines diacylierten Indigo-diimids (26) beschrieben, da an diesen Verbindungen geprüft werden kann, ob eine Substitution an der Ketiminogruppe zu einer Beeinflussung des spektroskopischen Verhaltens führt.



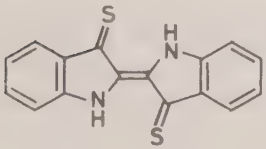
24



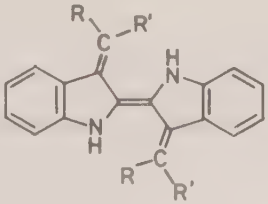
25 R = OH

26 R = $COCH_3$

Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit Versuchen zur Synthese des 3.3'-Dithion-indigos (27), während der vierte Teil Synthesen und Eigenschaften von substituierten 3.3'-Bis-methylen-indigos (28) beschreibt.



27



28

Der fünfte Teil dieser Arbeit enthält schließlich eine vergleichende Diskussion der spektroskopischen Befunde der synthetisierten Substanzen im Hinblick auf die HMO-Rechnungen.

2. Theoretischer Teil

2.1. HMO-Rechnungen

Im Rahmen der einfachen HMO-Theorie werden Heteroatome X als Störung durch eine Änderung der Coulombintegrale (1) und der Resonanzintegrale (2) berücksichtigt[30].

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \cdot \beta_{CC} \qquad (1)$$

$$\beta_{CX} = k_{CX} \cdot \beta_{CC} \qquad (2)$$

Zur Ermittlung der Störparameter h_X und k_{CX} kann man

a) von theoretischen oder von physikalischen Größen wie den Elektronegativitäten, den Ionisationspotentialen, den Bindungslängen oder den Überlappungsintegralen ausgehen, oder aber

b) intuitive Werte so lange variieren, bis sie eine vernünftige Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergeben.

Die nach b) gewonnenen Parameter erweisen sich als abhängig von dem betrachteten Molekülsystem und können meist nur für verwandte Systeme benutzt werden.

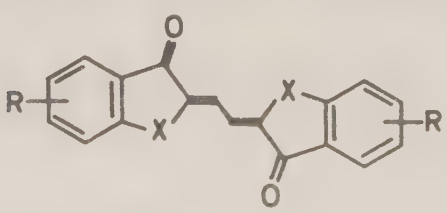
M. Klessinger und W. Lüttke[2] versuchten die Bedeutung des Ringheteroatoms für die langwelligste Absorption bei den Indigoiden (1) dadurch zu erfassen, daß sie mit steigender Elektronegativität X des Heteroatoms den h_X-Wert erhöhten (s. Tab. 1). Die auftretende Diskrepanz zwischen dem tatsächlichen Absorptionsverhalten der Farbstoffe (1) und den unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten

---

30) A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Chemists, J. Wiley & Sons Inc., New York 1961.

errechneten Anregungsenergien ΔE - Indigo (1a) sollte danach kürzerwellig absorbieren als Selenoindigo (1b) und Thioindigo (1c) - erklärten sie durch ein Absinken der effektiven Elektronegativität bei 1a infolge inter- und intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Bestätigung dieser Annahme kann aus den im Dampfzustand bei 250-270° C aufgenommenen Elektronenspektren der Indigoide (1) nicht gewonnen werden, da nach Dampfdruckbestimmungen von G. Kunz[9] 1a im Gegensatz zu seinen Heteroanalogen bei dieser Temperatur durchschnittlich etwa dimer vorliegt, ganz abgesehen davon, daß auch im monomeren Molekül bei 1a noch intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung möglich ist.

Wie nun H. Meier[31] zeigen konnte, liegen die vinylogen Indigoide (29) in verdünnten Lösungen monomer vor.



29

a: X = NH
b: X = Se
c: X = S
d: X = O

R = Alkyl

Die Geometrie dieser Moleküle schließt intramolekulare H-Brücken aus, so daß die UV/S-Spektren dieser Verbindungsreihe darüber Auskunft geben können, ob die Lage der langwelligsten Absorption allein von der unterschiedlichen Elektronegativität der Heteroatome abhängt.

Die Lichtabsorptionsdaten der Tab. 4 zeigen, daß in der Reihe der vinylogen Indigoide (29) der gleiche "Gang"

---

31) H. Meier, Dissertation, Göttingen 1971.

bei der Absorption festzustellen ist wie bei den einfachen Indigofarbstoffen (1). Auch hier absorbiert die NH-Verbindung am langwelligsten.

vinyloge Indigoide		λ_{max} [nm]	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
29a	(X=NH)	573	22,2
29b	(X=Se)	546	17,8
29c	(X=S)	534	23,1

Tab. 4: Lichtabsorptionsdaten vinyloger Indigoide (29) in Benzol[31].

Daraus ist zu schließen, daß das spektroskopische Verhalten der hetroanalogen Indigofarbstoffe (1) allein durch Variation des Coulombintegrals α nicht zu erfassen ist. Zusätzlich zur Elektronegativität des Ringheteroatoms muß möglicherweise eine Abnahme des π-Bindungsgrades der Heteroatom-Kohlenstoff-Bindung mit zunehmender Bindungslänge berücksichtigt werden, da infolge des größeren Atomabstandes nur eine verminderte Überlappung der π-Elektronen erfolgen kann.

Es liegt daher nahe, zu untersuchen, wie sich eine Änderung des Resonanzintegrals β der vom Heteroatom ausgehenden Bindungen 1-2, 1-14, 4-3 und 4-20 auf die Anregungsenergie ΔE auswirkt.

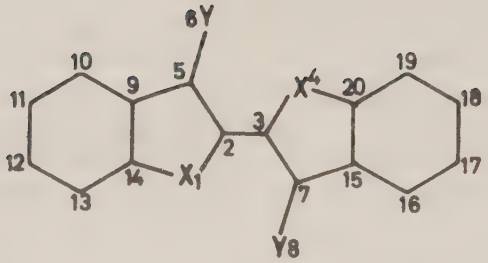


Abb. 2: Numerierung der einzelnen Atome im Indigo bei den HMO-Rechnungen.

Den HMO-Rechnungen liegen die von M. Klessinger benutzten Parameter zugrunde:

$h_{\ddot{N}} = 0{,}67$ $\qquad$ $k_{C-N} = 1{,}0$

$h_{\dot{O}} = 1{,}2$ $\qquad$ $k_{C=O} = 1{,}6.$

Dabei wurde so verfahren, daß der k_{C-X}-Wert der betreffenden Bindungen sukzessive um 0,1 erhöht bzw. vermindert wurde. Die errechneten Anregungsenergien sind in Tab. 5 Spalte 3 aufgeführt. Zum Vergleich enthält Tab. 5 in Zeile 3 weiterhin die Anregungsenergien, die sich bei einer h_X-Variation ergeben (jeweils stark umrandet), sowie diejenigen, die aus verschiedenen h_X- und k_{C-X}-Kombinationen resultieren.

Mit steigendem h_X wächst, wie bereits berichtet[2], die Elektronenanregungsenergie ΔE. Gleichzeitig (s. Tab. 6) nimmt die Elektronendichte am Ringheteroatom X zu, während sie am Carbonylsauerstoff geringfügig sinkt. Verbunden damit steigt die π-Bindungsordnung der Carbonylgruppe sowie die der zentralen Doppelbindung (2-3). Die π-Bindungs-

ordnungen der Heteroatom-Kohlenstoff-Bindung 1-2 bzw. 4-3 sowie 1-14 bzw. 4-20 nehmen ab.

k_{C-X} \ h_X	0,47	0,57	0,67	0,77	0,87
0,8	0,435	0,477	0,517	0,557	0,596
0,9	0,405	0,442	0,478	0,514	0,549
1,0	0,380	0,412	0,444	0,476	0,507
1,1	0,358	0,386	0,414	0,443	0,471
1,2	0,339	0,364	0,389	0,414	0,439

Tab. 5: Anregungsenergien ΔE in β-Einheiten bei Variation der h_X- und k_{C-X}-Parameter ausgehend von $h_X = 0,67$ und $k_{C-X} = 1,0$ ("Donatorvariation").

h_X	q_X	q_0	$p_{C=0}$	$p_{2,3}$	$p_{1,2}$ $(4,3)$	$p_{1,14}$ $(4,20)$
0,37	1,4496	1,4818	0,738	0,591	0,545	0,502
0,47	1,4801	1,4786	0,742	0,605	0,530	0,497
0,57	1,5182	1,4756	0,745	0,618	0,515	0,486
0,67	1,5490	1,4729	0,747	0,630	0,501	0,475
0,77	1,5776	1,4704	0,750	0,642	0,487	0,464
0,87	1,6042	1,4680	0,752	0,653	0,473	0,453
0,97	1,6288	1,4658	0,755	0,663	0,459	0,442

Tab. 6: Änderung der Ladungsdichte (q) bzw. der π-Bindungsordnung (p) mit steigendem h_X-Parameter.

Bei Änderung des k_{C-X}-Parameters erkennt man in Tab. 5 ein entgegengesetztes Verhalten der Anregungsenergie ΔE im Vergleich zur h_X-Variation. Erhöht man z.B. k_{C-X} von 1,0 auf 1,1, so sinkt ΔE von $0{,}444\beta$ auf $0{,}414\beta$, d.h. die langwelligste Absorptionsbande wird bathochrom verschoben. Umgekehrt bewirkt ein kleinerer k_{C-X}-Wert eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums. Weiterhin entnimmt man Tab. 7, daß mit wachsendem k_{C-X} die Ladungsdichte am Heteroatom stark abnimmt, während sie am Carbonylsauerstoff etwas ansteigt. Gleichzeitig sinken die π-Bindungsordnungen sowohl der Carbonylgruppe als auch der zentralen Kohlenstoff-Doppelbindung. Verständlicherweise wirkt sich eine Änderung von k_{C-X} auf die π-Bindungsordnungen der Bindungen, die vom Heteroatom X ausgehen, besonders stark aus. Mit steigendem k_{C-X} nehmen die p_{C-X}-Werte kräftig zu.

k_{C-X}	q_X	q_O	$p_{C=O}$	$p_{2,3}$	$p_{1,2\ (4,3)}$	$p_{1,14\ (4,20)}$
0,7	1,7166	1,4529	0,769	0,716	0,401	0,368
0,8	1,6582	1,4600	0,762	0,686	0,438	0,408
0,9	1,6019	1,4667	0,754	0,658	0,471	0,444
1,0	1,5490	1,4729	0,747	0,630	0,501	0,475
1,1	1,5002	1,4784	0,741	0,604	0,527	0,502
1,2	1,4558	1,4832	0,735	0,580	0,550	0,525
1,3	1,4159	1,4872	0,731	0,558	0,570	0,545

Tab. 7: Änderung der Ladungsdichte (q) bzw. der π-Bindungsordnung (p) mit steigendem k_{C-X}-Parameter.

Der Verlauf der Anregungsenergie ΔE bei Variation von h_X bzw. k_{C-X} ist in Abb. 3 auf der nächsten Seite graphisch

dargestellt. Dabei zeigt sich, daß ΔE mit dem Coulombintegral α linear verknüpft ist, während bei der β-Variation die ΔE-Sprünge bei kleineren k_{C-X}-Werten ansteigen.

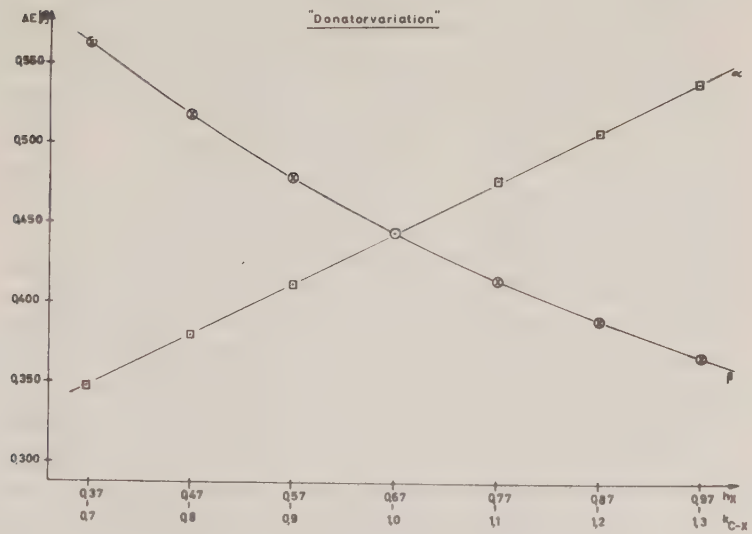


Abb. 3: Abhängigkeit der Anregungsenergie ΔE von den Parametern h_X bzw. k_{C-X}.

In der Reihe der Indigofarbstoffe (1) bewirkt der neben der Elektronegativität zu berücksichtigende Faktor bei der Selen- (1b) und Schwefelverbindung (1c) gegenüber dem Stickstoffanalogon (1a) eine hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande. Wie die vorangegangenen HMO-Rechnungen gezeigt haben, nimmt die Anregungsenergie mit abnehmendem k_{C-X} zu. Das Absorptionsverhalten der Indigoide (1) wie auch der vinylogen Indigoide (29) kann somit zutreffend beschrieben werden, wenn sowohl bei der Selen- als auch bei der Schwefelverbindung im

Vergleich zu der Stickstoffverbindung ein geringerer π-Bindungsgrad der C-X-Bindung zugrunde gelegt wird. Damit verbunden ist ein größerer Heteroatom-Kohlenstoff-Abstand bei der Selen- bzw. der Schwefelverbindung gegenüber der Stickstoffverbindung. Gerechtfertigt wird diese Annahme durch die C-X-Bindungslängen, die aus den Röntgenstrukturanalysen des Indigos ($\underline{\underline{1a}}$)[32], des Thioindigos ($\underline{\underline{1c}}$)[32] und des Selenoindigos ($\underline{\underline{1b}}$)[33] gewonnen wurden. Danach ergeben sich die Bindungslängen r_{CX} wie folgt:

($\underline{\underline{1a}}$) $r_{CN} = 1{,}37$ Å

($\underline{\underline{1b}}$) $r_{CSe} = 1{,}94$ Å

($\underline{\underline{1c}}$) $r_{CS} = 1{,}81$ Å.

Aus den obigen Ausführungen ist zu folgern, daß zur Beschreibung des spektroskopischen Verhaltens der Indigoide ($\underline{1}$) bei der "Donatorvariation", zumindest in der HMO-Näherung, neben dem Coulombintegral α auch das Resonanzintegral β berücksichtigt werden muß. Auf dieser Erkenntnis basieren die nachfolgenden Untersuchungen, die sich mit der Frage befassen: "Wie ändern sich die spektroskopischen Eigenschaften, insbesondere die Lichtabsorption der Indigofarbstoffe ($\underline{1}$) bei Austausch der Carbonylgruppe gegen andere carbonylartige Elektronenakzeptoren?" (Akzeptorvariation).

Zur Beantwortung dieses Problems werden wie bei der "Donatorvariation" die Anregungsenergien ΔE errechnet, die sich durch sukzessive Erhöhung oder Herabsetzung der h_Y-

---

32) E.A. Gribova, G.S. Zhdanov und G.A. Gol'der, Soviet Physics - Crystallography 1, 39 (1956).

33) P. Süsse, G. Kunz und W. Lüttke, erscheint demnächst.

bzw. $k_{C=Y}$-Parameter um 0,1 ergeben (Tab. 8). Daneben sind in den Tab. 9 und 10 Ladungsdichten und π-Bindungsordnungen der Atome bzw. Bindungen aufgeführt, die von der h_Y- und $k_{C=Y}$-Variation besonders beeinflußt werden. Ausgangspunkt der HMO-Rechnungen sind wiederum die Klessinger-Parameter.

$k_{C=Y}$ \ h_Y	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
1,4	0,408	0,397	0,388	0,378	0,369
1,5	0,437	0,426	0,416	0,406	0,396
1,6	0,466	0,455	0,444	0,434	0,424
1,7	0,494	0,483	0,472	0,461	0,451
1,8	0,521	0,510	0,499	0,488	0,478

Tab. 8: Anregungsenergien ΔE in β-Einheiten bei Variation der h_Y- und $k_{C=Y}$-Parameter ausgehend von h_Y = 1,2 und $k_{C=Y}$ = 1,6 ("Akzeptorvariation").

Wie zu erwarten, verhalten sich die Anregungsenergien bei der "Akzeptorvariation" anders als bei der "Donatorvariation": Mit steigendem Störparameter h_Y nimmt die Energiedifferenz (ΔE) zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten Orbital ab (Zeile 3), die langwelligste Absorptionsbande wird bathochrom verschoben. Mit wachsendem $k_{C=Y}$ steigt die Anregungsenergie ΔE (Spalte 3), d.h. das Absorptionsmaximum wird nach kleineren Wellenlängen hin verschoben. Wie für die "Donatorvariation" ist auch für die "Akzeptorvariation" die entgegengesetzte Beeinflussung der Lage der langwelligsten Absorptionsbande, die aus einer Erhöhung der h- und k-Parameter

resultiert, charakteristisch. Diese "gegenläufige" Wirkung von h und k zeigt sich auch in den Tab. 9 und 10.

Mit steigendem h_Y sinkt die Ladungsdichte q am Stickstoff, während erwartungsgemäß die Ladungsdichte am Elektronenakzeptor (Y) stark ansteigt. Verbunden damit nimmt der Doppelbindungscharakter der Akzeptorgruppe (C=Y) ab. Das Sinken der π-Bindungsordnung p der zentralen Doppelbindung (2-3) sowie der Anstieg von p bei der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung (1-2) bzw. (4-3) ist nur sehr gering. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung (1-14) bzw. (4-20) wird von einer Änderung am Elektronenakzeptor nicht beeinflußt, deshalb ist sie in den Tab. 9 und 10 nicht berücksichtigt.

h_Y	q_N	q_Y	$p_{C=Y}$	$p_{2,3}$	$p_{1,2}$ $(4,3)$
0,9	1,5573	1,3868	0,784	0,640	0,489
1,0	1,5544	1,4167	0,772	0,636	0,493
1,1	1,5517	1,4454	0,760	0,633	0,497
1,2	1,5490	1,4729	0,747	0,630	0,501
1,3	1,5464	1,4992	0,735	0,627	0,505
1,4	1,5439	1,5242	0,722	0,624	0,508
1,5	1,5415	1,5480	0,708	0,621	0,511

Tab. 9: Änderung der Ladungsdichte (q) bzw. der π-Bindungsordnung (p) mit steigendem h_Y- Parameter.

Bei steigendem $k_{C=Y}$ nimmt die Elektronendichte am Stickstoff zu, während sie am Elektronenakzeptor (Y) stark abfällt. Das hat einen Anstieg des Doppelbindungscharakters der Akzeptorgruppe (C=Y) zur Folge. Daneben wächst die π-Bindungsordnung der zentralen Doppelbindung mit

steigendem $k_{C=Y}$, während die der Bindung (1-2) bzw. (4-3) abnimmt.

$k_{C=Y}$	q_N	q_Y	$p_{C=Y}$	$p_{2,3}$	$p_{1,2\ (4,3)}$
1,3	1,5311	1,5564	0,678	0,597	0,524
1,4	1,5374	1,5269	0,703	0,609	0,516
1,5	1,5434	1,4991	0,726	0,619	0,508
1,6	1,5490	1,4729	0,747	0,630	0,501
1,7	1,5542	1,4484	0,767	0,640	0,494
1,8	1,5590	1,4254	0,785	0,650	0,488
1,9	1,5633	1,4039	0,801	0,659	0,482

Tab.10: Änderung der Ladungsdichte (q) bzw. der π-Bindungsordnung (p) mit steigendem $k_{C=Y}$-Parameter.

Die Unterschiede in den Ladungsdichten (q) und π-Bindungsordnungen (p) sind bei der $k_{C=Y}$-Variation größer als bei der h_Y-Variation.

In Abb. 4 ist der Verlauf der Elektronenanregungsenergie ΔE bei Variation von h_Y bzw. $k_{C=Y}$ graphisch dargestellt. Dabei zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der Anregungsenergien sowohl vom Coulombintegral α als auch vom Resonanzintegral β. Die Steigungen der beiden Geraden sind jedoch sehr unterschiedlich, eine Änderung von β wirkt sich auf ΔE stärker aus als eine Änderung von α.

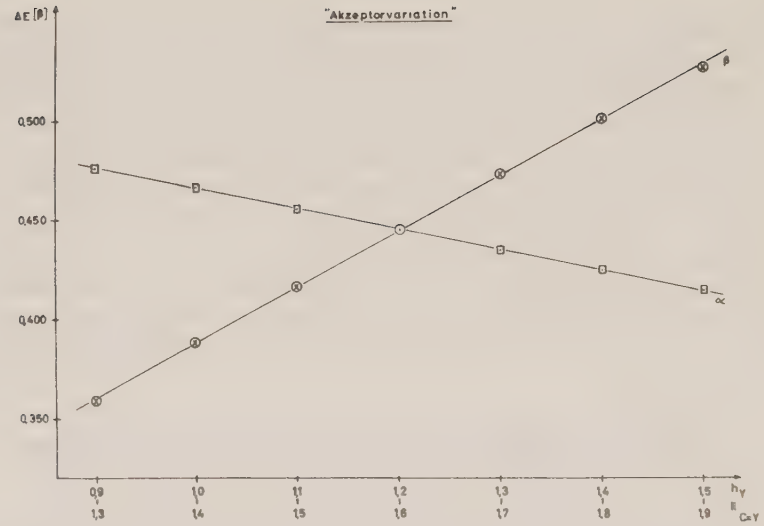
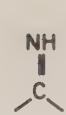


Abb. 4: Abhängigkeit der Anregungsenergie ΔE vom h_Y- bzw. $k_{C=Y}$-Parameter.

Welche Schlüsse können nun aus den HMO-Rechnungen gezogen werden im Hinblick auf das Absorptionsverhalten derjenigen heteroanalogen Carbonylindigos, die in die Untersuchung einbezogen werden sollen?

Unter der Annahme, daß die α-Variation ausschließlich die Elektronegativität X des Heteroatoms innerhalb der Akzeptorgruppe berücksichtigt - h_Y wächst mit steigendem X -, ist von der Carbonyl- (a) zur Thiongruppe (d) hin eine hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande zu erwarten, da mit abnehmendem h_Y die Anregungsenergie ΔE ansteigt.

				
X	3,5	3,0	2,5	2,5
r [Å]	1,20	1,28	1,34	1,64

Tab. 11: Elektronegativitäten X[10] des Heteroatoms und Bindungslängen r[34] der zu untersuchenden Elektronenakzeptorgruppen.

R.S. Mulliken und Mitarbeiter[35] haben k als Funktion der Bindungslänge r angegeben. Dabei nimmt mit wachsendem r der Wert für k ab. Auf das obige Problem bezogen bedeutet das, daß von a nach d die entsprechenden heteroanalogen Carbonylindigos längerwellig absorbieren sollten, da ein kleiner $k_{C=Y}$-Wert eine kleine Anregungsenergie ΔE bewirkt.

Da c und d sich nicht in der Elektronegativität, wohl aber in den Bindungslängen unterscheiden, ist nach den vorangegangenen Ausführungen c (mit X = H oder Alkyl) bzw. der entsprechende Indigo 28 der am kurzwelligsten absorbierende Vertreter der heteroanalogen Carbonylindigos. Ist X in c eine elektronenanziehende Gruppe, z.B. Nitril, so gilt diese Aussage nicht, da dann eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen zu erwarten ist.

---

34) E.G. Cox und G.A. Jeffrey, Proc. Roy. Soc. A 207, 110(1951)

35) R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff und H. Orloff, J. chem. Phys. 17, 1248 (1949).

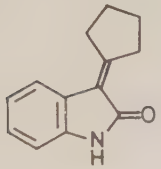
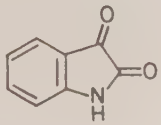
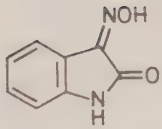
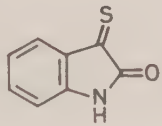
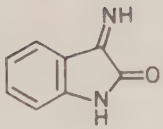
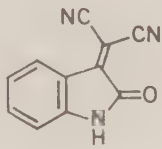
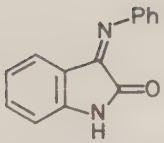
Die Bindungslänge der Thiocarbonylgruppe (d)von 1,64 Å bedingt zwar nach R.S. Mulliken[35] einen kleinen k-Wert im Vergleich zu den anderen Akzeptrogruppen, doch läßt sich die Größe der dadurch hervorgerufenen bathochromen Verschiebung schlecht abschätzen, so daß jede weitere Rangfolge der Akzeptoren a, b und d bzw. der entsprechenden Indigos 1a, 23 und 27 willkürlich wäre. Weiterhin ist zu beachten, daß das angewandte Modell - α steigt mit der Elektronegativität X, β wird nur durch die verschiedenen Bindungslängen der Akzeptorgruppen beeinflußt - zahlreiche Vereinfachungen enthält. So berücksichtigt es z.B. keine Polarität innerhalb der Thiocarbonylgruppe (d) (X von C und S ist gleich groß); diese Annahme steht im Widerspruch zum Experiment[36,37].

Die Akzeptorvariation unter Berücksichtigung von α und β führt nicht zu einer befriedigenden Aussage über das Absorptionsverhalten der heteroanalogen Carbonylindigos. Deshalb wird im folgenden versucht, auf dem eingangs skizzierten Weg b) Störparameter h_Y und $k_{C=Y}$ an den Elektronenspektren der Isatinderivate 30 - 36 (Tab. 12) zu eichen. Die so optimierten Parameter sollen dann die Grundlage für die Voraussage des Absorptionsverhaltens der den Isatinderivaten entsprechenden heteroanalogen Carbonylindigos sein.

---

36) A. Lüttringhaus und J. Grohmann, Z. Naturforschung 10 b, 365 (1955).

37) A. Lüttringhaus, R. Mecke, R. Mecke und J. Grohmann, Elektronentheorie der Homöopolaren Bindung, Akademie-Verlag, Berlin 1956, S. 152.

Isatinderivat	λ_{max} [mμ]	Isatinderivat	λ_{max} [mμ]
 30	350	 34	417
 31	372	 35	489
 32	388	 36	492
 33	410		

Tab. 12: Im UV-Spektrum gemessene Absorptionsdaten einiger Isatinderivate.

Ausgangspunkt der Parameteroptimierung ist der von A. Streitwieser[36] vorgeschlagene Parametersatz, erweitert um die von M.J. Janssen[38] und J. Sandström[39] angegebenen Parameter für die Thiocarbonylgruppe sowie um die Störparameter, die J. Halper[40] bei HMO-Rechnungen für die Dicyanomethylen-Gruppierung verwendete (s. Tab. 13).

h_N	1,5	$k_{C=N}$	0,8
h_O	1,0	$k_{C=O}$	1,0
h_N	0,5	k_{C-N}	1,0
h_S	0,5	$k_{C=S}$	0,6
(Nitril)		k_{C-CN}	0,8

Tab. 13: Ausgangsparameter für die Beschreibung des Absorptionsverhaltens der Isatinderivate.

Durch mehrfaches Variieren und Ausprobieren der in Tab. 13 angegebenen Parameter gelang es schließlich, einen geeigneten Parametersatz zu finden, mit dem der Gang der langwelligsten Absorption der Isatinderivate 30 - 36 beschrieben werden konnte.

Die so gewonnenen Werte sind in Tab. 14 auf der nächsten Seite wiedergegeben. Im einzelnen ist dazu folgendes zu sagen:

---

38) M.J. Janssen, Rec. Trav. Chim. 79, 1066 (1960).
39) J. Sandström, Acta Chem. Scand. 17, 678 (1963).
40) J. Halper, Theor. chim. Acta 4, 174 (1966).

$h_N^{\cdot}$	1,3	k_{C-N}	0,8
$h_O^{\cdot}$	1,0	$k_{C=O}$	1,1
$h_N^{\cdot}$	0,6	$k_{C=N}$	1,1
$h_{OH}^{\cdot}$	0,4		
$h_S^{\cdot}$	0,5	$k_{C=S}$	0,75
$h_N^{\cdot}$	0,5	$k_{C=N}$	1,4
		k_{C-CN}	1,0

Tab. 14: Endparameter für die Beschreibung des Absorptionsverhaltens der Isatinderivate 30 - 36.

Das Coulombintegral des Ringstickstoffs wurde von 1,5 auf 1,3 herabgesetzt; das steht im Einklang mit zahlreichen in der Literatur veröffentlichten Arbeiten[41,42,43].

Die Streitwieser-Parameter für die Carbonyl- bzw. Ketiminogruppe mußten nur wenig geändert werden. Sie liegen weiterhin innerhalb der in der Literatur gefundenen Extremwerte für diese Gruppierungen.

Der durch den +M-Effekt der OH-Gruppe verminderten Elektronenakzeptorfähigkeit der Oximgruppe im Vergleich zur Ketiminogruppe wurde durch einen kleineren h_N-Wert Rechnung getragen.

Die Beschreibung eines vollkommen ebenen Isatin-3-anilids (33) ergab infolge erweiterter konjugations-

---

41) C.E. Folansky und P. Schuster, Monatsh. Chem. 95, 291 (1964).

42) B. Pullmann und A. Pullmann, Quantum Biochemistry, J. Wiley & Sons, New York, London 1963.

43) R. Zahradnik, Advances in Heterocyclic Chem. Bd. 5, S. 1 (1965).

möglichkeit einen zu geringen ΔE-Wert. Schon sterische Betrachtungen sprechen für eine Verdrillung der C-N-Einfachbindung und ein dadurch bedingtes Herausdrehen des Phenylringes aus der Molekülebene um einen Winkel Θ. In der HMO-Näherung berücksichtigt man eine Verdrillung durch ein verändertes Resonanzintegral

$$\beta_\Theta = \beta_{C-N} \cdot \cos\Theta .$$

Mit $\Theta = 20^\circ$ wurde ein ΔE-Wert erhalten, der wie gewünscht zwischen dem der Verbindung 32 und dem der Verbindung 34 lag.

Für die Einordnung des 3-Thionisatins (35) mußte von einem etwas erhöhten $k_{C=S}$-Parameter ausgegangen werden.

Die von J. Halper[37] vorgeschlagenen und von R. Gompper[44] übernommenen Parameter für die Nitrilgruppe erwiesen sich als wenig geeignet für das vorstehende Problem. Nach O.E. Polansky und M.A. Grassberger[45] sollte für das Coulombintegral des Nitrilstickstoffs ein kleinerer Wert als für das des Pyridinstickstoffs gewählt werden. Bessere Resultate konnten daher mit den von R. Zahradnik[46] verwendeten Parametern erzielt werden.

Wie aus Tab. 15 auf der folgenden Seite ersichtlich, geben die mit den optimierten Parametern (Tab. 14) ermittelten Anregungsenergien den Gang des Absorptionsmaximums innerhalb der Isatinderivate 30 - 36 richtig wieder; mit steigendem Absorptionsmaximum nimmt die Anregungsenergie ΔE ab.

---

44) R. Gompper, Ch. Ber. 101, 4123, 4143 (1968).

45) O.E. Polansky und M.A. Grassberger, Monatsh. Chem. 94, 647 (1963).

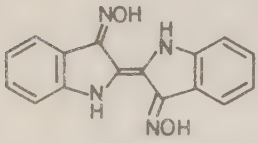
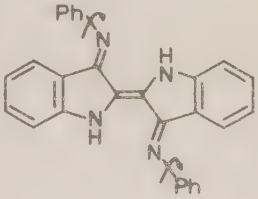
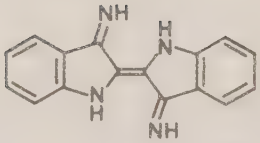
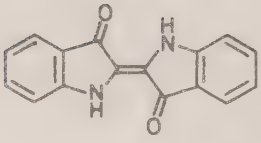
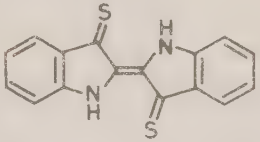
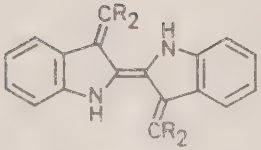
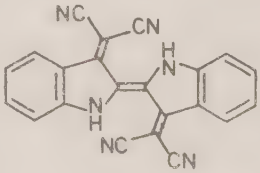
46) R. Zahradnik, Fortschr. d. chem. Forschg. 10, 1 (1968).

Isatin-Verbindung	λ_{max} [mμ]	ΔE [β]
30	350	1,039
31	372	0,981
32	388	0,928
33	410	0,850
34	417	0,838
35	489	0,756
36	492	0,757

Tab. 15: Vergleich der in DMF gemessenen langwelligsten Absorptionsbanden einiger Isatinderivate mit den aus der HMO-Rechnung ermittelten Anregungsenergien.

Der in Tab. 14 festgehaltene Parametersatz wird daher auch als Grundlage für die Errechnung der Elektronenanregungsenergien der den Isatinderivaten entsprechenden heteroanalogen Carbonylindigos 28a, 25, 23, 24, 1a, 27 und 28b verwendet.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tab. 16 wiedergegeben.

Indigofarbstoffe	ΔE [β]	Indigofarbstoffe	ΔE [β]
 25	0,615	 24	0,545 (θ=40°)
 23	0,607		
 1a	0,585	 27	0,446
 R = H, Alkyl 28a	0,580	 28b	0,387

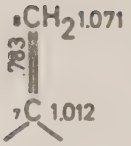
Tab. 16: Nach der HMO-Näherung mit den "Isatin-Parametern" ermittelte Anregungsenergien der heteroanalogen Carbonylindigos.

Danach ist bis auf zwei Ausnahmen der gleiche Gang im Absorptionsmaximum zu erwarten wie bei den entsprechenden Isatinen 30 - 36. Die langwelligste Absorption des Indigo-diimids (23) sollte im Vergleich zum Indigo (1a) bei kürzeren Wellen liegen. Beim Übergang zum Indigo-dioxim (25) ist mit einer weiteren hypsochromen Verschiebung zu rechnen. Für Indigo-dianilid (24) ist eine Vorhersage recht schwierig, da die sterische Hinderung bei 24 ungleich größer ist als beim Isatin-3-anilid (33). Mit einem Verdrillungswinkel Θ von 40° muß man eine längerwellige Absorption dieser Verbindung gegenüber 1a erwarten. Mit $\Theta > 60^{\circ}$ erhält man Δ E-Werte, die zwischen 0,585 β und 0,607 β liegen, d.h. bei der Annahme solch großer Verdrillungswinkel läge das Absorptionsmaximum wie bei den entsprechenden Isatinen zwischen dem von 23 und dem von 1a.

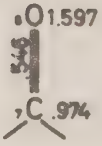
Überraschend in Tab. 16 ist jedoch die geringe Elektronenanregungsenergie des 3.3'-Bis-methylen-indigos (28a), der damit nahezu gleich tieffarbig sein sollte wie Indigo (1a). Ausgehend von den Klessinger-Parametern (s. S. 18) erhält man sogar noch einen wesentlich geringeren Δ E-Wert für die Verbindung 28a (0,396 β) im Vergleich zu 1a (0,444 β), d.h. danach sollte 28a noch stärker bathochrom absorbieren als 1a.

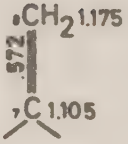
Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich der Ladungsdichten und der π-Bindungsordnungen an der Elektronenakzeptorgruppe von 28a und 1a sowohl im Grundzustand als auch im 1. angeregten Zustand (errechnet mit den Parametern der Tab. 14).

Grundzustand:



1. anger. Zustand:





Die Gegenüberstellung zeigt, daß die π-Bindungsordnungen der beiden Akzeptorgruppen, die im Grundzustand noch erheblich differieren, sich im 1. angeregten Zustand stark angleichen. Die Zunahme der Elektronendichte bei dem Methylenakzeptor in Position 8 ist beim Übergang zum angeregten Zustand um den Faktor 1,6 größer als in der entsprechenden Position der Carbonylgruppe. Weiterhin nimmt die Polarität der Carbonylgruppe bei der Elektronenanregung ab, während sie bei dem Methylenakzeptor zunimmt.

In Gegenwart eines starken Elektronendonators vermag also auch die Methylengruppe als Elektronenakzeptor zu wirken.

Für den Dithion-indigo (27) erwartet man aufgrund der Rechnungen ein längerwelliges Absorptionsmaximum als für den Indigo (1a).

Die absolut langwelligst absorbierende Verbindung sollte jedoch der 3.3'-Bis-(dicyanomethylen)-indigo (28b) sein, selbst unter der Annahme, daß für geringfügig verdrillte Nitrilgruppen ein etwas erhöhter ΔE-Wert resultiert.

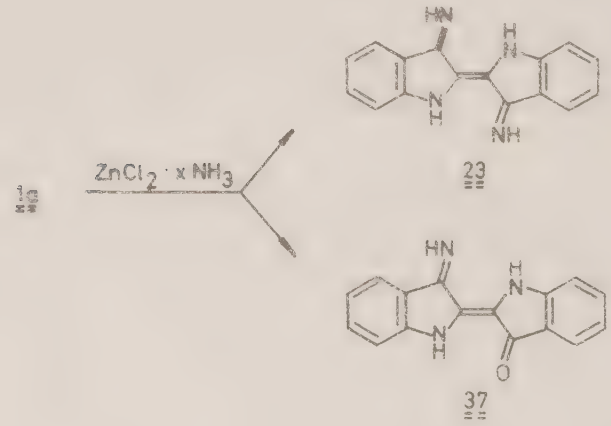
2.2. Heteroanaloge Carbonylindigos mit >C=NR-Gruppen als Elektronenakzeptor

2.2.1. Indigo-diimid

Synthesemöglichkeiten

Der von W. Madelung schon 1913 beschriebene Farbstoff ist auf drei verschiedenen Reaktionswegen zugänglich[28,29].

a) Die direkte Umwandlung von Indigo (1a) in Indigo-diimid (23) gelingt durch eine Zinkchlorid-ammoniakat-Schmelze bei 250-260° C. Als Nebenprodukt fällt in größerem Ausmaß Indigo-monimid (37) an. Da einerseits der Bildung von 23 enge Grenzen gesetzt sind - bei höheren Temperaturen erfolgt Zersetzung der Schmelze, bei zu tiefen Temperaturen bildet sich bevorzugt 37 - und andererseits die Trennung von 23 und 37 über die Leukoderivate recht aufwendig ist, wurde dieser Syntheseweg von uns verworfen.



b) Ausgangsmaterial des zweiten beschriebenen Verfahrens (Abb. 5) ist Oxalsäure-di-o-toluidid (38), das nach A. Ladenburg[47] aus o-Toluidin und Oxalsäure-diäthylester zugänglich ist. 38 wird durch doppelten Ringschluß bei 360° C mit Natriumalkoholat als Kondensationsmittel zu dem "Grundgerüst" der Indigoide, dem 2.2'-Bis-indolyl (39) umgesetzt. Elektrophile Substitution mit Natriumnitrit in Eisessig führt zum 2.2'-Bis-indolin-3.3'-dioxim (40). Aus 40 gewinnt Madelung durch Reduktion mit Natriumdithionit in äthanolischer Kalilauge das Leukoderivat (42) des Indigo-diimids, dessen nachfolgende Oxydation mit Eisen(III)chlorid im salzsauren Medium das Hydrochlorid des Farbstoffs (43) liefert. Die freie Base (23) wird daraus, bzw. in größerer Ausbeute aus dem Acetat der Verbindung (44) durch Reaktion mit Natriumbicarbonat erhalten.

Aufgrund der zu erwartenden Zwischenprodukte 40 und 42 erschien uns dieser Reaktionsweg sehr interessant. Die erhaltenen Ausbeuten an 39 waren jedoch trotz Variation der Kondensationsmittel[48,49] und der Reaktionstemperatur derart gering, daß dieses Verfahren zur Gewinnung größerer Mengen von 23 nicht geeignet ist.

---

47) A. Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2660 (1907).

48) P. Seidel, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 794 (1964).

49) S.A. Faseeh und J. Harley-Mason, J. chem. Soc. (London) 1957, 4141.

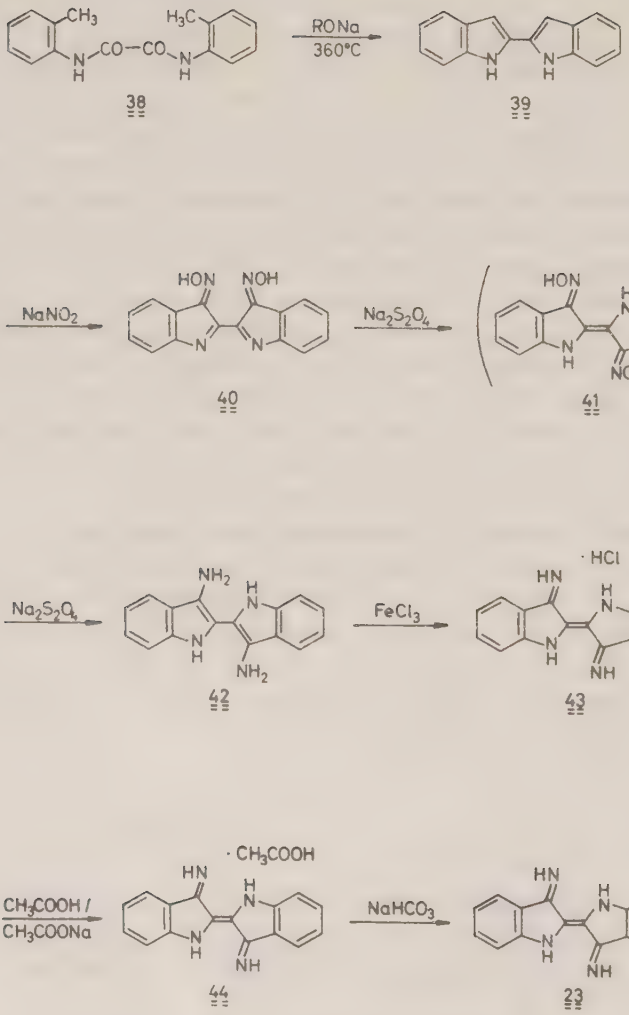


Abb. 5: Syntheseschema des Indigo-diimids (23) nach W. Madelung[29], ausgehend von Oxalsäure-di-o-toluidid (38).

c) Die dritte, schließlich auch von uns verwandte Synthese (Abb. 6) unterscheidet sich von dem vorstehenden Weg dadurch, daß zunächst die eine Molekülhälfte aufgebaut wird und die Dimerisierung erst als letzter Reaktionsschritt erfolgt.

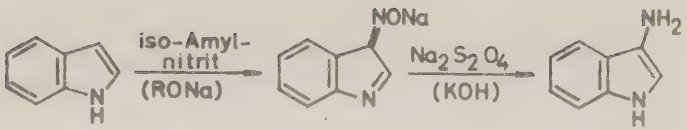
Ausgehend von Indol (45), das mit iso-Amylnitrit in Gegenwart von Natriumalkoholat zum 3-Isonitrosoindolin-natrium (46) nitrosiert wird, erhält man durch anschließende Reduktion im alkalischen Medium mit Natriumdithionit 3-Aminoindol (47).

47 kann man als stickstoffhaltiges Analogon des Indoxyls auffassen, das nach Untersuchungen von G. van Zyl, D.C. de Jongh, V.L. Heasley und J.W. van Dyke[50] aber nicht als Ketimin, sondern in der Enamin-Form vorliegt.

Wie Indoxyl läßt sich auch 47 oxydativ zum entsprechenden Indigofarbstoff dimerisieren. Eisen(III)-chlorid dient dabei im sauren Medium als Oxydationsmittel. Das so erhaltene Hydrochlorid (43) des Indigo-diimids wird wie beim vorstehenden Verfahren durch kurzes Erwärmen in mit Natriumacetat gesättigtem Eisessig in das Acetat (44) des Indigo-diimids überführt.

---

50) G. van Zyl, D.C. de Jongh, V.L. Heasley und J.W. van Dyke, J. Org. Chem. 26, 4946 (1961).



45 46 47

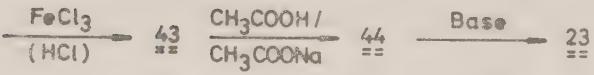


Abb. 6: Syntheseschema des Indigo-diimids (23), ausgehend vom Indol (45).

Abweichend von der Vorschrift Madelungs gewannen wir 23 analysenrein durch Zersetzen von 44 auf einer basischen Aluminiumoxid-Säule.

Die Leukoform von 23 - 3.3'-Diamino-2.2'-bis-indolyl (42) -, die als Zwischenprodukt bei dem Syntheseweg (b) anfällt, ist wie die des Indigos durch Reduktion von 23 mit Natriumdithionit in einem Äthanol/Wasser-Gemisch zugänglich. Dazu benutzten wir eine in einer früheren Arbeit[51] beschriebene Apparatur, die es ermöglichte, 42 unter völligem Luftausschluß darzustellen und zu isolieren.

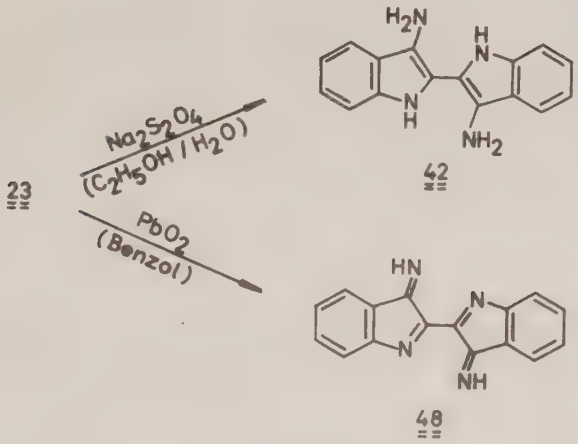
Das Oxydationsprodukt des Indigo-diimids - 3.3'-Diimino-2.2'-bis-indolin (48) - erhielten wir durch Reaktion von 23 mit aktiviertem Bleidioxid[52] und katalytischen

---

51) H. Sieghold, Diplomarbeit Göttingen.

52) R. Kuhn und J. Hammer, Chem.Ber. 83, 413 (1950).

Mengen Eisessig in siedendem Benzol.



Das Schwingungsspektrum des Indigo-diimids

Trotz der unterschiedlichen Masse und Größe der Ringheteroatome zeichnen sich die Schwingungsspektren der Indigoide 1a - 1d durch starke Verwandtschaft aus, die erwartungsgemäß zwischen dem IR-Spektrum des Indigos (1a) und dem des Oxindigos (1d) einerseits sowie zwischen dem IR-Spektrum des Selenoindigos (1b) und dem des Thioindigos (1c) andererseits am ausgeprägtesten ist (jeweils ähnliche geometrische Verhältnisse[32,33,53] und vergleichbare Massen der Ringheteroatome).

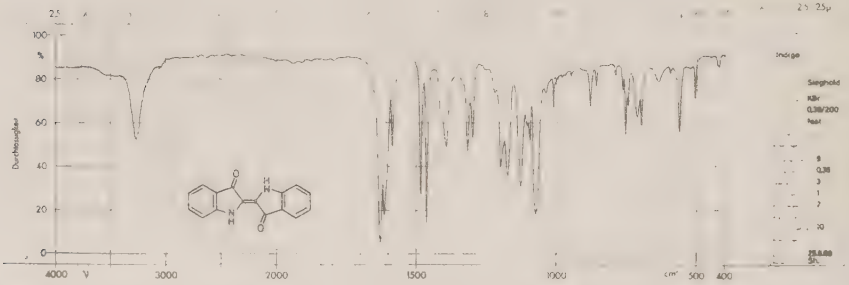


Abb. 7: IR-Spektrum des Indigos (1a) in KBr.

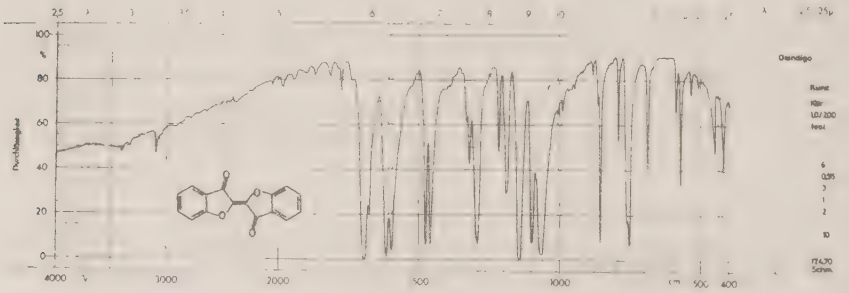


Abb. 8: IR-Spektrum des Oxindigos (1d) in KBr.

53) H. Pandraud, Acta Cryst. 15, 1131 (1962).

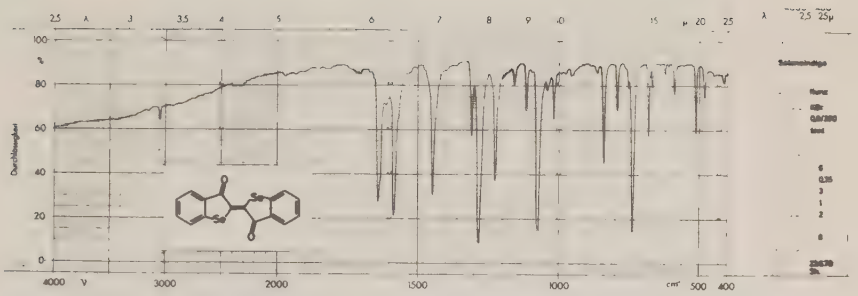


Abb. 9: IR-Spektrum des Selenoindigos (1b) in KBr.

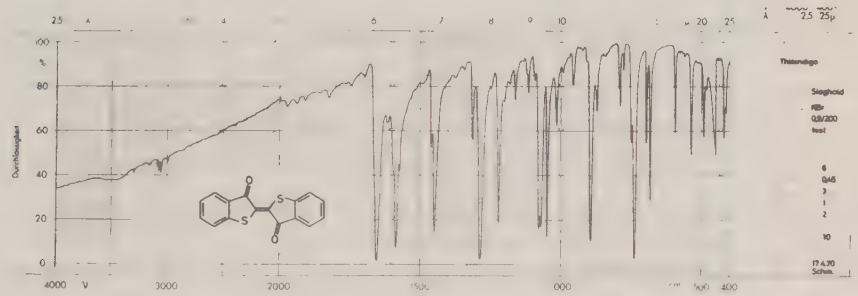


Abb. 10: IR-Spektrum des Thioindigos (1c) in KBr.

Indigo (1a) und Indigo-diimid (23) besitzen das gleiche Grundgerüst und unterscheiden sich nur durch die peripherständigen Elektronenakzeptorgruppen. Betrachtet man in der Ketiminogruppe (NH) als starren Massenpunkt, so beträgt die Massendifferenz gegenüber der Carbonylgruppe lediglich eins. Die IR-Spektren der beiden Verbindungen sollten - vergleichbare Kopplungsverhältnisse vorausgesetzt - somit ähnliche Übereinstimmung aufweisen, wie sie bei 1a und 1d festgestellt wurde.

Unterschiede sind lediglich in den folgenden Punkten zu erwarten:

statt der Carbonylbande müßte eine C=N-Absorption auftreten, die erfahrungsgemäß[54,55] bei etwas tieferen Wellenzahlen zu finden ist;

zusätzlich zur NH-Valenzschwingungsbande des Ringstickstoffs sollte eine NH-Frequenz der Ketiminogruppe erscheinen, die nach W. Kalus[56] bei 3250 cm^{-1} zu suchen ist;

weiterhin müßten sich die dazugehörigen Deformationsschwingungen durch charakteristische Absorptionen im Spektrum zeigen.

Vergleicht man nun das IR-Spektrum des Indigo-diimids (2$\underline{\underline{3}}$) mit dem des Indigos (1$\underline{\underline{a}}$) (Abb. 11 - 13), so zeigen sich entgegen der Erwartung weitergehende Unterschiede, die besonders augenfällig im X-H-Valenzbereich und zwischen 1650 und 1400 cm^{-1} zutage treten.

Zwischen 3500 und 3000 cm^{-1} erscheinen neben den aromatischen CH-Valenzschwingungsbanden vier Absorptionen bei 3441, 3388, 3286 und 3227 cm^{-1}. Alle vier Banden besitzen NH-Charakter, wie orientierende Deuterierungsversuche[51] gezeigt haben (Abb. 14 - 16).

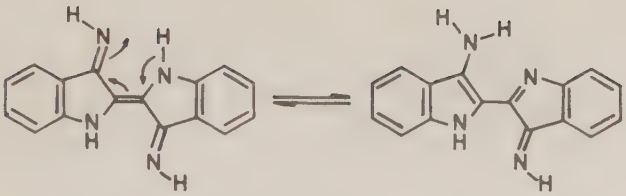
Die Anzahl der NH-Valenzschwingungen sowie die Komplexität des gesamten Spektrums, die auf das Fehlen eines Symmetriezentrums hinweist, lassen Zweifel an der symmetrischen Struktur von 2$\underline{\underline{3}}$ aufkommen und führen zur Diskussion einer zu 2$\underline{\underline{3}}$ tautomeren Form, 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (2$\underline{\underline{3}}\underline{\underline{a}}$).

---

54) L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution, Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966, 2. Aufl.

55) A. Perrier-Datin und J.-M. Lebas, Spectr. Acta 25A, 169 (1969).

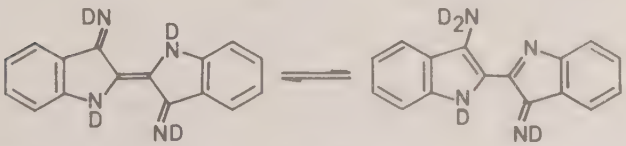
56) W. Kalus, Diplomarbeit, Göttingen 1963.



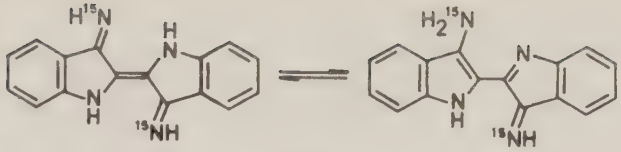
23 23a

23a kann als "innermolekulares Disproportionierungsprodukt" von 23 angesehen werden, denn die linke Hälfte besteht aus der Leuko- (42) und die rechte Hälfte aus der Dehydroform (48) des Farbstoffs.

Im folgenden wird nun untersucht, ob sich im Schwingungsspektrum des "Indigo-diimids" Anzeichen für die Struktur 23a finden lassen. Als Diskussionsgrundlage dienen die KBr- und Lösungsspektren von 23/23a (Abb. 11 und 20), die IR-Spektren der an den vier Stickstoffatomen teilweise deuterierten Substanz 49 (Abb. 14 - 16), ferner die Spektren der an den beiden exocyclischen Stickstoffatomen mit ^{15}N markierten Substanz 50 (Abb. 17 - 19) sowie die IR-Spektren der Dehydro- (48) und der Leukoform (42) des Farbstoffs (Abb. 21 und 22).



49



50

X-H-Valenzbereich

Wie schon erwähnt, treten im KBr-Spektrum (Abb. 11) neben den schwachen CH-Absorptionen bei 3058 und 3075 cm^{-1} vier Banden bei 3441, 3388, 3286 und 3227 cm^{-1} auf. Das höher gelegene Bandenpaar zeichnet sich dabei durch eine größere Intensität gegenüber den Absorptionen bei 3286 und 3227 cm^{-1} aus. Innerhalb beider Bandenpaare ist der Abstand nahezu gleich groß (53 bzw. 59 cm^{-1}).

Beim Übergang vom KBr- zum Lösungsspektrum (Abb. 20) ist eine deutliche Intensitätsabnahme aller vier NH-Valenzschwingungsbanden festzustellen. Außerdem erfahren alle vier Absorptionen Frequenzverschiebungen unterschiedlicher Größe, die in Tab. 17 wiedergegeben sind. Der Abstand des ersten Bandenpaares ist dabei deutlich auf 85 cm^{-1} angewachsen, während das zweite Bandenpaar um etwa 10 cm^{-1} näher zusammengrückt ist.

Das IR-Spektrum der partiell deuterierten Verbindung 49 zeigt die erwartete Verschiebung aller vier NH-Banden in das Gebiet um 2500 cm^{-1} (Tab. 18). Dabei ist der Abstand des ersten Bandenpaares konstant geblieben,

"23" kryst. (in KBr)		"23" Lösung (C_2Cl_4)		
ν[cm^{-1}]	I$^{+)}$	ν[cm^{-1}]	I$^{+)}$	$\Delta\nu$
3441	4	3480	2	+39
3388	5	3395	3	+ 7
3286	1	3305	0	+19
3227	1	3258	0	+31

$^{+)}$geschätzte relative Intensitäten, maximale Absorption = 10

Tab. 17: NH-Valenzschwingungsfrequenzen ν des "Indigo-diimids" im assoziierten und im monomeren Zustand.

während er sich bei dem zweiten Bandenpaar merklich verringert hat. Die gefundenen Isotopieverschiebungen (im Mittel um den Faktor ς = 1,349) stehen in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Isotopiefaktor (ς = 1,369). Infolge der nur unvollständig verlaufenden

"23" Suspension$^{+)}$		49 Suspension$^{+)}$		
ν[cm^{-1}]	I	ν[cm^{-1}]	I	$\Delta\nu$
3441	2	2573	1	-868
3388	3	2522	3	-866
3286	1	2414	1	-872
3227	1	2385	1	-842

$^{+)}$in Hostaflonöl

Tab. 18: Schwingungsfrequenzen ν und Isotopieverschiebungen $\Delta\nu$ bei Deuterierung des "Indigo-diimids".

Deuterierung bleiben die Absorptionen im NH-Bereich mehr oder weniger intensiv vorhanden. Weiterhin erscheint zwischen dem Bandenpaar 3441/3388 cm^{-1} eine neue Bande bei 3420 cm^{-1}.

Bei der ^{15}N-Markierung - ^{15}N-Gehalt in $\underline{\underline{50}}$ ~94% (vgl. Abschnitt über das Massenspektrum) - weisen alle vier NH-Banden Isotopieverschiebungen auf, die jedoch am stärksten bei den Absorptionen bei 3441 (9), 3388 (6) und 3227 (6) cm^{-1} sind (Tab. 19). Die IR-Spektren sind in den Abb. 17 - 19 wiedergegeben.

"$\underline{\underline{23}}$" krist. (in KBr)		$\underline{\underline{50}}$ krist. (in KBr)		
$\nu[cm^{-1}]$	I	$\nu[cm^{-1}]$	I	$\Delta\nu$
3441	4	3432	4	-9
3388	5	3382	5	-6
3286	1	3283	1	-3
3227	2	3221	1	-6

Tab. 19: Schwingungsfrequenzen ν und Isotopieverschiebungen $\Delta\nu$ bei ^{15}N-Markierung des "Indigodiimids".

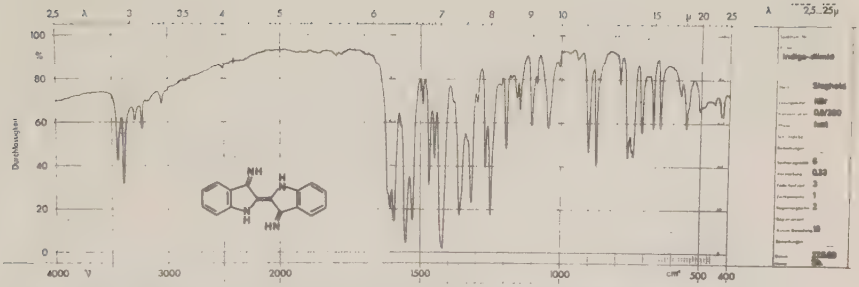


Abb. 11: IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) in KBr.

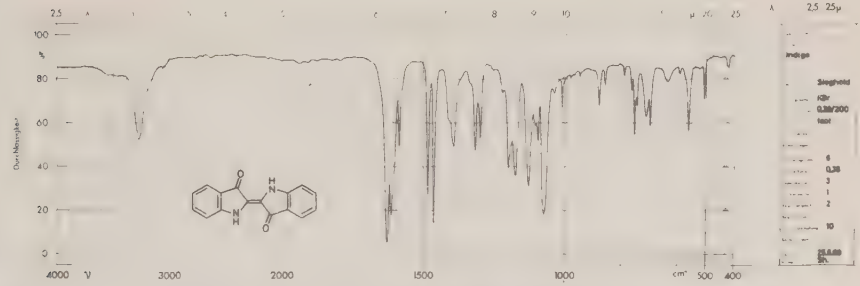


Abb. 12: IR-Spektrum des Indigos (1a)in KBr.

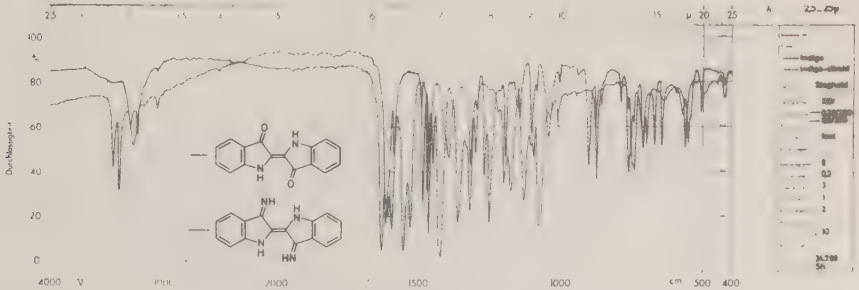


Abb. 13: IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) und des Indigos (1a) in KBr.

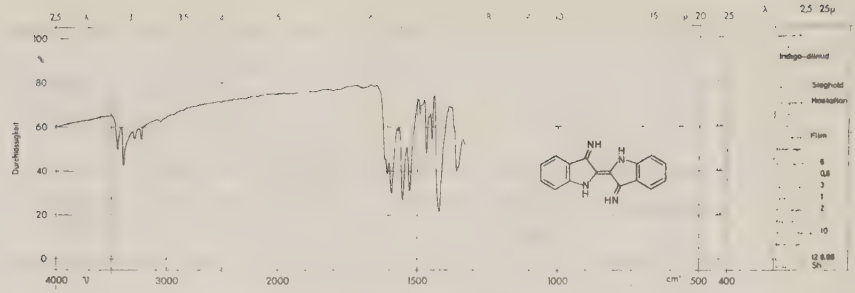


Abb. 14: IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) in Hostaflonöl.

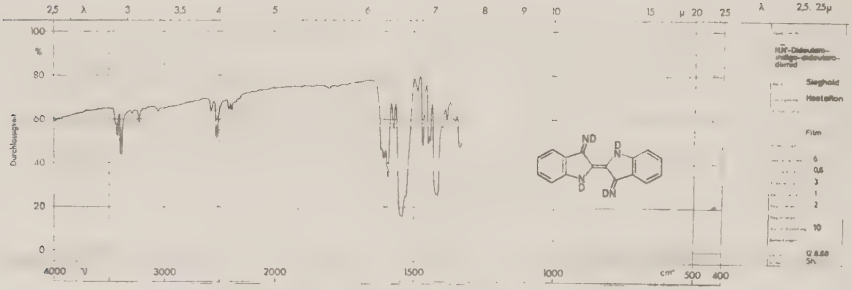


Abb. 15: IR-Spektrum des Tetradeutero-indigo-diimids (49) in Hostaflonöl.

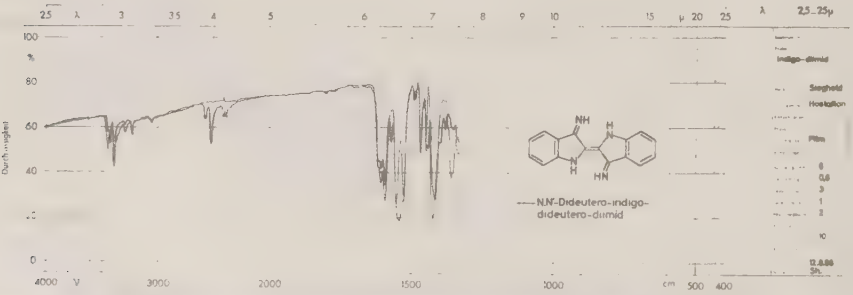


Abb. 16: IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) und des Tetradeutero-indigo-diimids (49) in Hostaflonöl.

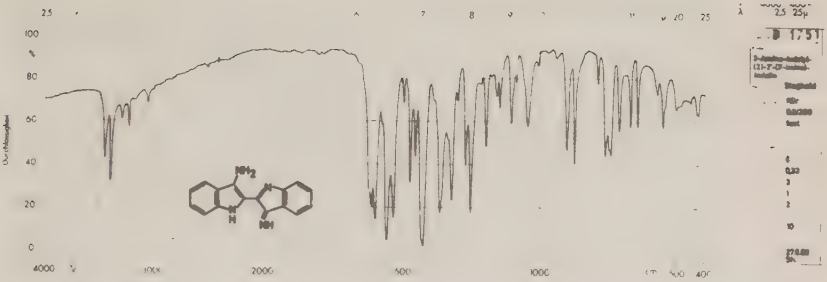


Abb. 17: IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) in KBr.

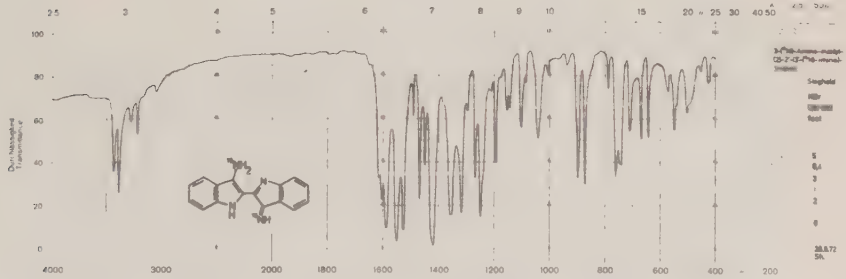


Abb. 18: IR-Spektrum des zweifach ^{15}N-markierten Indigo-diimids (50) in KBr.

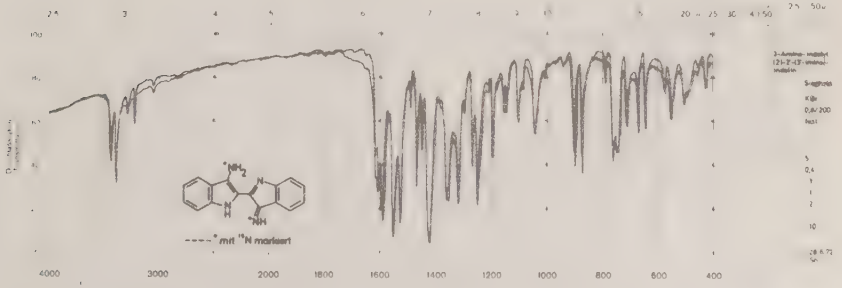


Abb. 19: IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) und des zweifach ^{15}N-markierten Indigo-diimids (50) in KBr.

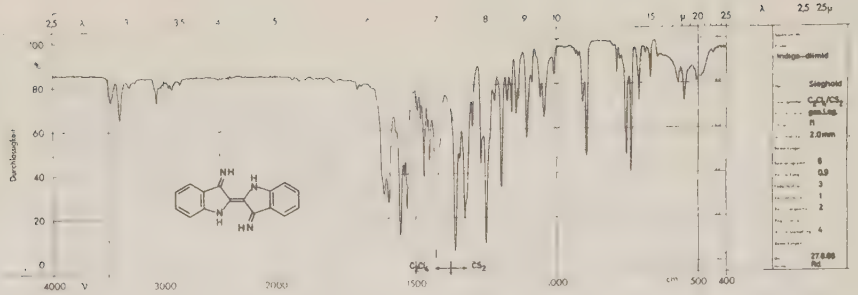


Abb. 20: IR-Spektrum des Indigo-diimids (23/23a) in C_2Cl_4/CS_2-Lösung.

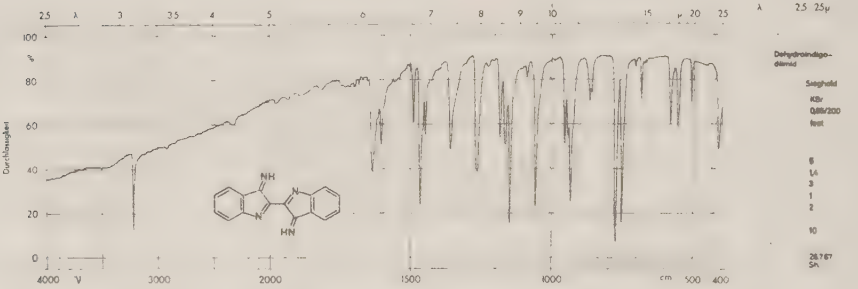


Abb. 21: IR-Spektrum des Dehydroindigo-diimids (48) in KBr.

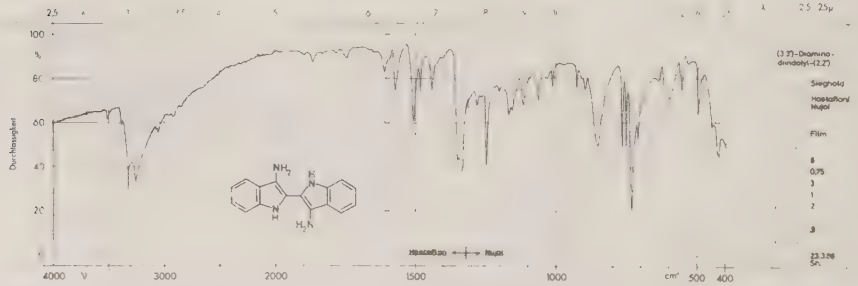


Abb. 22: IR-Spektrum des 3.3'-Diamino-2.2'-bis-indolyls (42) in Hostaflonöl/Nujol.

Aufgrund des vorliegenden Spektrenmaterials können wir folgende Zuordnung treffen:

Die Absorptionen bei 3441 und 3388 cm^{-1} schreiben wir der antisymmetrischen bzw. der symmetrischen Valenzschwingung der primären Aminogruppe in 23a zu. Ihre Frequenzlage im Lösungsspektrum (3480 und 3395 cm^{-1}) ist vergleichbar mit den NH_2-Valenzabsorptionen des Anilins (3481 und 3395 cm^{-1})[57,58]. Weiterhin gilt die von L.J. Bellamy und R.L. Williams[59] an einer großen Anzahl primärer Amine im nichtassoziierten Zustand geprüfte Beziehung:

$$\nu_s = 345{,}5 + 0{,}876 \cdot \nu_{as}$$

$\nu_s(NH_2)$ errechnet sich danach zu 3394 cm^{-1} (gefunden: 3395 cm^{-1}).

A.G. Moritz[60] sowie A.J. Boulton und A.R. Katritzky[61] konnten unabhängig voneinander zeigen, daß das IR-Spektrum einer partiell deuterierten Substanz in den meisten Fällen Auskunft über die Anwesenheit einer primären Aminogruppe erteilt. Das beruht darauf, daß die NH_2-Gruppe nach partieller Deuterierung Anlaß zu einer neuen Bande im NH-Valenzbereich gibt. Diese Absorption, die genau zwischen der symmetrischen und der antisymmetrischen NH_2-Valenzschwingung auftritt,

---

57) L.K. Dyall, Spectr. Acta, 25 A, 1423 (1969).

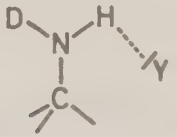
58) Th. Zeegers-Huyskens, Spectr. Acta, 23 A, 855 (1967).

59) L.J. Bellamy und R.L. Williams, Spectr. Acta, 9, 341 (1957).

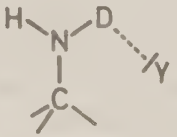
60) A.G. Moritz, Spectr. Acta 18, 671 (1962).

61) A.J. Boulton und A.R. Katritzky, Tetrahedron 12, 51 (1961).

ist auf die NH-Schwingung der NHD-Gruppierung zurückzuführen. Sind z.B. infolge Wasserstoffbrückenbindung die beiden NH-Bindungen der primären Aminogruppe nicht äquivalent, erscheinen sogar zwei neue NH-Valenzschwingungsbanden, die von dem cis- (51) und dem trans-Isomeren (52) herrühren.



51



52

Die im IR-Spektrum von 49 zwischen dem ersten Bandenpaar auftretende Absorption bei 3420 cm^{-1} unterstützt also die Zuordnung dieses Bandenpaares zur antisymmetrischen bzw. symmetrischen NH_2-Valenzschwingung. Aus dem Auftreten nur einer Bande kann man weiterhin schließen, daß keine (allenfalls äußerst schwache) Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung eines Protons der primären Aminogruppe vorliegen.

Die bei ^{15}N-Markierung auftretenden Isotopieverschiebungen des ersten Bandenpaares um 9 bzw. 6 cm^{-1}, die die getroffenen Zuordnungen unterstreichen, sind von der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden Isotopieverschiebungen im ^{15}N-Anilin (9,7 und 5,4 cm^{-1})[62].

Die Absorption bei 3227 cm^{-1} im KBr-Spektrum und bei 3258 cm^{-1} im Lösungsspektrum führen wir auf die NH-

---

62) M. Tsuboi, Spectr. Acta 16, 505 (1960).

Valenzschwingung der Ketiminogruppe in 23a zurück. Kriterien für diese Zuordnung sind:

1. Literaturangaben über den Erwartungsbereich der NH-Valenzschwingung. Von P.L. Pickard und G.W. Polly[63] werden Frequenzen um 3200 cm^{-1} für eine Reihe von Ketiminen angegeben. W. Kalus[56] nennt als Frequenzgebiet 3200 - 3265 cm^{-1}. Etwa gleiche Angaben machen R. Mathis-Noel, Ph. Puig und P. Bourbon[64] mit $\nu_{=NH}$(ass.) 3200 - 3250 cm^{-1} und $\nu_{=NH}$(frei) 3250 - 3265 cm^{-1}. Schließlich teilen G. Geiseler und A. Jànossy[65] nach neueren Untersuchungen für assoziierte Ketimine einen Frequenzbereich von 3210 - 3240 cm^{-1} und für freie Ketimine einen von 3260 - 3300 cm^{-1} mit.

2. Die im IR-Spektrum der ^{15}N-markierten Substanz auftretende Verschiebung dieser Bande um 6 cm^{-1}.

3. Die bei 3219 cm^{-1} erscheinende NH-Valenzschwingungsbande der Ketiminogruppe im KBr-Spektrum des Dehydroindigo-diimids (48) (Abb. 21).

Die verbleibende Absorption bei 3286 cm^{-1} ordnen wir schließlich der NH-Schwingung des Ringstickstoffs in 23a zu. Die aufgrund der Synthese nicht zu erwartende Isotopieverschiebung dieser Bande (3 cm^{-1}) bei

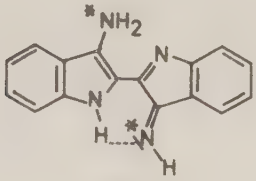
---

63) P.L. Pickard und G.W. Polly, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5169 (1954).

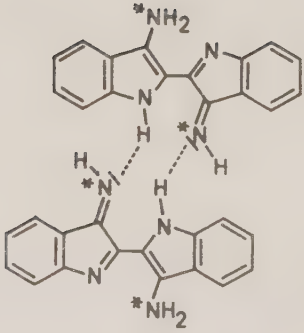
64) R. Mathis-Noel, Ph. Puig und P. Bourbon, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. C 264, 1252 (1967).

65) G. Geiseler und A. Jànossy, J. Mol. Structure 11, 393 (1972).

^{15}N-Markierung erklärt sich durch Schwingungskopplung mit ^{15}NH-Valenzschwingungen, die durch intra- (53) oder intermolekulare (54) Wasserstoffbrückenbildung begünstigt wird.



53



54

Bereich 1700 - 1000 cm^{-1}

Die vorherige Diskussion hat gezeigt, daß Indigo-diimid in der tautomeren Form 23a als vinyloges Amidin in der Aminoform vorliegt. Infrarotspektroskopische Angaben über vinyloge Amidine konnten wir in der Literatur nicht finden. Es ist jedoch zu erwarten, daß diese Substanzklasse ähnliche spektroskopische Eigenschaften aufweist wie die von J. Dabrowski[66,67,68,69] eingehend untersuchten vinylogen Amide. Zum Vergleich sind daher in den Tab. 20 und 21 die charakteristischen Frequenzen für primäre Amide und unsubstituierte Amidine einerseits, sowie für primäre Enaminoketone andererseits aufgeführt.

primäre Amide [54,70,71]			Amidine [72,73]	
	(ass.) ν[cm^{-1}]	(frei) ν[cm^{-1}]		(frei) ν[cm^{-1}]
Amid I	1650-1660	1675-1695	Amidin I	1630-1670
Amid II	1620-1650	1585-1620	Amidin II	1585-1610
Amid III	1400-1410	1375-1405	Amidin III	1380-1420

Tab. 20: Charakteristische Frequenzen ν primärer Amide und cyclischer unsubstituierter Amidine.

66) J. Dabrowski, Spectr. Acta 19, 475 (1963).

67) J. Dabrowski und K. Kamienska-Trela, Spectr.Acta 22, 211 (1966).

68) J. Dabrowski u. U. Dabrowska, Chem.Ber. 101, 2365 (1968).

69) J. Dabrowski u. U. Dabrowska, Chem.Ber. 101, 3392 (1968).

70) S. Weckherlin u. W.Lüttke, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges. physik. Chem. 64, 1228 (1960).

71) R.N.Kniseley, V.A. Fassel, E.L. Farquhar u. L.S. Gray, Spectr. Acta 18, 1217 (1962).

72) H.U. Sieveking, Dissertation, Göttingen 1970.

73) A.R. Forrester u. R.H. Thomson, Spectr.Acta 19, 1481 (1963).

primäre Enaminoketone (cis-s-cis)

	(ass.) $\nu[cm^{-1}]$	(frei) $\nu[cm^{-1}]$
AV I	1635-1640	1635-1650
AV II	1600-1610	1585-1610
AV III	1490-1500	1495-1510

Tab. 21: Charakteristische Frequenzen ν primärer Enaminoketone in der cis-s-cis-Konfiguration nach J. Dabrowski[66].

(Die Bezeichnung AV I usw. geht auf eine Nomenklatur von Dabrowski[68] zurück und bedeutet "Amid-Vinylog-Bande I".)

Danach lassen sich die in Tab. 22 zusammengestellten Erwartungswerte für unsubstituierte vinyloge Amidine in der cis-s-cis-Konfiguration voraussagen. In Anlehnung an die oben erwähnte Nomenklatur bezeichnen wir die einzelnen Schwingungen als "Amidin-Vinylog-Banden" (A'V).

primäre vinyloge Amidine (cis-s-cis)

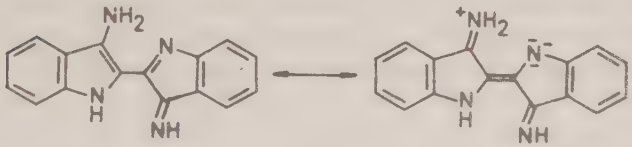
	$\nu[cm^{-1}]$
A'V I	1580-1650
A'V II	1585-1610
A'V III	1480-1525

Tab. 22: Zu erwartende Frequenzen ν für unsubstituierte vinyloge Amidine in der cis-s-cis-Konfiguration.

Das Auffinden der A'V-Banden im IR-Spektrum von 23a wird durch zwei Umstände erschwert:

1. In den genannten Frequenzbereich fallen auch aromatische Ringschwingungen sowie die CN-Valenzschwingung der exocyclischen Ketiminogruppe.

2. Wie bei den Enaminoketonen ist auch bei den vinylogen Amidinen mit einem starken Bindungsausgleich und dadurch bedingter ausgeprägter Schwingungskopplung zu rechnen. Für 23a folgt daraus, daß die mesomere Grenzstruktur B stark am Grundzustand beteiligt ist.



A 23a B

In B liegt nun ein neues vinyloges Amidin-System - in der Ketiminoform - vor, deren Frequenzen sich sicherlich an der Schwingungskopplung beteiligen.

Die nach den obigen Überlegungen zu erwartende starke Schwingungskopplung erkennt man beim Vergleich der IR-Spektren von 23a und 50 (Abb. 17 - 19). Zum einen ist die Anzahl der Banden, die bei ^{15}N-Markierung nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben werden, sehr groß, zum anderen sind die dabei beobachteten Isotopieverschiebungen nicht größer als 5 cm^{-1} (für charakteristische Gruppenfrequenzen erhält man bei ^{15}N-Markierungen Isotopieverschiebungen bis zu 20 cm^{-1}).

Im Doppelbindungsbereich zwischen 1650 und 1500 cm^{-1} treten gegenüber dem Indigospektrum vier neue Banden bei 1608, 1592, 1552 und 1527 cm^{-1} auf, die sich alle bei ^{15}N-Markierung durch Verschieben nach kleineren Wellenzahlen auszeichnen (Tab. 23). Im Lösungsspektrum wandern mit Ausnahme der Absorption bei 1592 cm^{-1} alle anderen nach höheren Frequenzen. Wir bezeichnen diese Absorption daher als A'V II-Bande, d.h. der Anlaß dieser Bande ist eine Schwingung des vinylogen Amidinsystems mit überwiegendem δ_{NH_2} Anteil.

Da eine exocyclische Doppelbindung im Vergleich zu einer endocyclischen bei höheren Frequenzen absorbiert[74], ordnen wir die Bande bei 1608 cm^{-1} der CN-Valenzschwingungsfrequenz der exocyclischen Ketiminogruppe zu.

Die Absorptionen bei 1552 und 1527 cm^{-1} entsprechen dann der A'V I- und der A'V III-Bande. Bei den entsprechenden Amiden ist der Ursprung dieser Banden nicht eindeutig geklärt. Während man früher[75,76] die AV I-Bande der CO-Gruppe und die AV III-Bande der C=C-Gruppe zuschrieb, neigt man heute zu der Ansicht[66], daß es sich bei beiden Absorptionen um komplexe Schwingungen des gesamten Systems C=C-C=O handelt, in unserem Fall also der C=C-C=N-Gruppierung.

Die im Vergleich zu den Erwartungswerten (Tab. 22) relativ niedrige Lage der A'V I-Bande verdeutlicht die starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur B am Grundzustand.

---

74) L.J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, Methuen & Co. LTD., Bungay 1968.

75) H.F. Holtzclaw jr., J.P. Collman und R.M. Alire, J. Am. Chem. Soc. 80, 1100 (1958).

76) J. Weinstein und G.N. Wyman, J. Org. Chem. 23, 1618 (1958).

Die Intensität der bei 1569 cm^{-1} auftretenden Absorption ist zu gering, als daß sie für eine A'V-Bande in Frage käme, denn nach den obigen Vorstellungen über die stark polare Struktur des vinylogen Amidinsystems sollten sich die darauf zurückgehenden Schwingungen durch große Intensität auszeichnen. Die Bande bei 1569 cm^{-1} sowie auch die Schulter bei 1616 cm^{-1} muß daher von Ringschwingungen des ortho-substituierten Benzolringes herrühren (vgl. dazu G. Nonnenmacher[77]).

Die Deformationsschwingung der Ring-NH-Gruppe kann nicht mit Sicherheit identifiziert werden. Möglicherweise wird sie durch die sehr starke Absorption bei 1421 cm^{-1} verdeckt, denn die im KBr-Spektrum an der kürzerwelligen Seite auftretenden Schulter bei 1425 cm^{-1} erscheint im Lösungsspektrum bei 1412 cm^{-1}.

Die Bande bei 1421 cm^{-1} ist die stärkste Absorption im gesamten Spektrum. Da sie einen Isotopieeffekt aufweist und im Indigospektrum völlig fehlt, führen wir sie auf eine weitere Schwingung des vinylogen Amidinsystems zurück, an der die ν_{C-NH_2}-Valenzschwingung stark beteiligt sein könnte. Die hohe Frequenzlage ist durch den nach B vorhandenen partiellen Doppelbindungscharakter bedingt.

Für diesen Schwingungstyp ist jedoch auch die Schulter bei 1354 cm^{-1} nicht auszuschließen, die als mittelstarke Bande im Isotopenspektrum bei 1352 cm^{-1} auftritt. Die verhältnismäßig geringe Absorption scheint eine solche Zuordnung jedoch zu widerlegen.

Keine Schwierigkeit bereitet hingegen die Zuordnung der δ_{NH}-Schwingung der Ketiminogruppe. Nach W. Kalus[56])

---

77) G. Nonnenmacher, Dissertation, Freiburg 1960.

verteilt sich die Energie, die zur Deformation des CNH-Winkels benötigt wird, vorzugsweise auf zwei Banden, die im Spektrum um 1350 cm^{-1} bzw. zwischen 1150 - 1230 cm^{-1} zu suchen sind. Die Absorption bei 1360 cm^{-1} erscheint im ^{15}N-markierten Spektrum bei 1357 cm^{-1} und erfährt auch im Lösungsspektrum die zu erwartende Verschiebung nach kleineren Frequenzen (1358 cm^{-1}). Als Kopplungspartner kommt die Bande bei 1156 cm^{-1} in Betracht, die ebenfalls einen Isotopieeffekt aufweist.

Im IR-Spektrum des Dehydroindigo-diimids (48) (Abb. 21) finden wir $\delta_{=NH}$ bei 1357 cm^{-1}; Kopplungspartner kann sowohl die Bande bei 1164 als auch die bei 1183 cm^{-1} sein.

Der Charakter der Schwingung bei 1250 cm^{-1} (1247 cm^{-1} im ^{15}N-Spektrum) ist nicht eindeutig anzugeben. Möglicherweise haben wir es auch hier mit einer A'V-Bande zu tun, die einen starken $\delta_{as}(NH_2)$-Anteil (NH_2-twisting) besitzt.

Die Absorption bei 1044 cm^{-1}, die sich im Isotopenspektrum um 2 cm^{-1} verschiebt, könnte der Lage nach[78] auf die antisymmetrische Deformationsschwingung (rocking) der NH_2-Gruppe zurückgehen (γ_{as} (NH_2)).

Bereich 1000 - 400 cm^{-1}

Nach den Erfahrungen von W. Kalus[56] tritt die nichtebene Deformationsschwingung einer Ketimino-NH-Gruppe ($\gamma_{=NH}$) als mittelstarke bis starke Bande zwischen 870 und 920 cm^{-1} in Erscheinung. In dem fraglichen Frequenz-

78) S. Weckherlin, Diplomarbeit, Freiburg 1960.

bereich kommen dafür im IR-Spektrum von $\underline{\underline{23a}}$ zwei Banden in Betracht. Aufgrund des größeren Isotopieeffekts der Absorption bei 902 cm^{-1} (-4) gegenüber der bei 874 cm^{-1} (-1) ordnen wir die erste Bande dieser Schwingung zu. Im Lösungsspektrum verschiebt sie sich nach 894 cm^{-1}, während die andere Bande, die wahrscheinlich auf eine Ringschwingung zurückgeht[77], mit deutlich verminderter Intensität jetzt bei 908 cm^{-1} absorbiert.

Die nichtebene Deformationsschwingung einer primären Aminogruppe zeigt sich normalerweise als breite Bande zwischen 650 und 900 cm^{-1}. Im IR-Spektrum des 3.3'-Diamino-2.2'-diindolyls ($\underline{\underline{42}}$) (Abb. 22) kann sie unschwer bei 853 cm^{-1} aufgefunden werden. Schwierigkeiten bereitet hingegen ihre Zuordnung im IR-Spektrum von $\underline{\underline{23a}}$, da sie möglicherweise von der Bandengruppe um 750 cm^{-1} verdeckt wird.

Die Absorption bei 646 bzw. 644 cm^{-1} im Isotopenspektrum kommt aufgrund der Bandenform als γ_{NH_2} wohl kaum in Frage, dagegen muß sie als nichtebene Ring-NH-Schwingung ($\gamma_{>NH}$) diskutiert werden. Im Lösungsspektrum erscheint diese Bande bei 644 cm^{-1}.

Die restlichen Banden, die einen Isotopieeffekt aufweisen (711, 553 und 506 cm^{-1}) sind nach den Arbeiten von G. Nonnenmacher[77] und den IR-Untersuchungen am Indigo ($\underline{\underline{1a}}$)[51] als massenabhängige Ringschwingungen aufzufassen.

Diese Ausführungen haben gezeigt, daß das IR-Spektrum auch im Bereich 1650 - 400 cm^{-1} die allein aufgrund des X-H-Valenzbereiches getroffene Zuordnung zur unsymmetrischen Struktur $\underline{\underline{23a}}$ unterstützt.

In Tab. 23 sind noch einmal sämtliche KBr- und Lösungsfrequenzen sowie die bei ^{15}N-Markierung auftretenden Isotopieverschiebungen und die daraus resultierenden Zuordnungen aufgeführt.

Die Gegenüberstellung der KBr- und Lösungsfrequenzen zeigt auch, daß kaum neue Banden im Kristallspektrum gegenüber dem Lösungsspektrum auftreten. Die festgestellten Frequenzverschiebungen sind nur gering, so daß man aus beiden Befunden schließen kann, daß die Substanz sowohl im kristallinen als auch im gelösten Zustand in der gleichen Struktur 2$\underline{\underline{3}}$a vorliegt.

23a (in KBr)		23a (Lsg.+)		Δν	50 (in KBr)		Δν	
ν[cm^{-1}]	I	ν[cm^{-1}]	I	[cm^{-1}]	ν[cm^{-1}]	I	[cm^{-1}]	Zuordnung
3441	4	3480	2	+39	3432	4	-9	ν_{as} (NH_2)
3388	5	3395	3	+ 7	3382	5	-6	ν_{s} (NH_2)
3286	1	3305	0	+19	3283	1	-3	$\nu_{\geq NH}$
3227	2	3258	0	+31	3221	2	-6	$\nu_{=NH}$
3074	sh	3080	1	+ 6	3074	sh		ν_{CH}
3058	0	3063	2	+ 5	3058	0		ν_{CH}
1616	sh	1621	sh	+ 5	1615	6	-1	
1608	8	1613	7	+ 5	1604	7	-4	$\nu_{C=NH}$
1592	8	1593	8	+ 1	1588	9	-4	A'V II (δ_{NH_2})
1569	1	1572	2	+ 3	1570	1	-1	
1552	10	1555	9	+ 3	1549	10	-3	A'V I
		1540	2					
1527	8	1530	8	+ 3	1525	9	-2	A'V III
1490	2	1493	1	+ 3	1490	2		
1482	sh	1483	2	+ 1	1482	0		
1468	6	1470	4	+ 2	1468	7		
		1458	1					
1448	3	1450	3	+ 2	1448	4		
1425	sh	1412	sh	-13	1423	sh	-2	$\delta_{\geq NH}$?
1421	10	1427	10	+ 6	1419	10	-2	A'V (ν_{C-NH_2}) ?
1383	1	1383	1		1384	0	+1	
1372	sh	1372	sh					
1360	6	1358	10	- 2	1357	6	-3	$\delta_{=NH}$

23a (in KBr)		23a (Lsg.+)		Δν	50 (in KBr)		Δν	
ν[cm^{-1}]	I	ν[cm^{-1}]	I	[cm^{-1}]	ν[cm^{-1}]	I	[cm^{-1}]	Zuordnung
1354	sh	1344	2	-10	1352	5	-2	A'V (ν_{C-NH_2}) ?
1323	0	1325	8	+ 2	1323	0		
1317	7	1318	sh	+ 1	1317	7		
1296	2	1298	3	+ 2	1296	2		
1268	5	1269	5	+ 1	1268	5		
1250	7	1250	9		1247	8	-3	A'V ($\delta_{as}(NH_2)$) ?
1238	sh	1238	sh		1237	sh	-1	
1211	0	1219	1	+ 8	1211	1		
1193	4	1196	6	+ 3	1193	5		
		1175	2					
1156	1	1160	3	+ 4	1153	2	-3	"$\delta_{=NH}$"
1146	3	1144	3	- 2	1145	3	-1	
		1136	3					
1103	4	1107	5	+ 4	1103	4		
1085	1	1087	2	+ 2	1085	1		
1058	sh	1058	3					
1044	4	1045	4	+ 1	1042	4	-2	γ_{as} (NH_2)
1007	1	1008	2	+ 1	1007	1		
940	1	934	0	- 6	940	1		
		926	0					
902	6	894	6	- 8	898	7	-4	$\gamma_{=NH}$
874	5	909	3	+35	873	6	-1	
788	1	788	2		788	2		

23a (in KBr)		23a (Lsg.+))		Δν	50 (in KBr)		Δν	
ν[cm^{-1}]	I	ν[cm^{-1}]	I	[cm^{-1}]	ν[cm^{-1}]	I	[cm^{-1}]	Zuordnung
		777	0					
762	6	768	5	+ 6	762	7		
757	1	763	6	+ 6	757	sh		
750	5	750	sh		748	5	-2	γ_{NH_2} ?
742	5	738	7	- 4	742	5		
736	sh							
		718	sh					
711	3	710	3	- 1	712 708	3 3	+1 -3	ω_x
		688	0					
670	3	670	3		670	3		
668	sh				668	sh		
646	4	644	1	- 2	644	4	-2	$\gamma_{>NH}$?
572	1	572	2		572	1		
553	3	550	3	- 3	548	3	-5	ω_x
506	2	507	1	+ 1	504	2	-2	ω_x
454	0				453	0	-1	
427	2				427	2		
421	2				421	2		

+) C_2Cl_4/CS_2

Tab. 23: Schwingungsfrequenzen ν des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) im assoziierten und monomeren Zustand sowie Isotopieverschiebungen Δν bei ^{15}N-Markierung (50).

Das Massenspektrum von 23a

Im Massenspektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) finden wir neben dem Molekülion bei m/e = 260 (M^+) charakteristische Bruchstücke der Masse 244, 234, 157, 131, 104 und 77 (Abb. 23).

Metastabile Peaks (im Spektrum nicht wiedergegeben) bei

$$m/e = 229^*: \quad 260 \longrightarrow 244 \quad (-NH_2)$$
$$210^*: \quad 260 \longrightarrow 234 \quad (-CN)$$
$$109^*: \quad 157 \longrightarrow 131 \quad (-CN)$$

machen folgenden Zerfallsweg wahrscheinlich:

$$\text{MZ 260 } (M^+) \xrightarrow{-CN} \text{MZ 234} \xrightarrow{-C_6H_5} \text{MZ 157} \xrightarrow{-CN}$$

$$\text{MZ 131} \xrightarrow{-HCN} \text{MZ 104} \xrightarrow{-HCN} \text{MZ 77 } (C_6H_5)$$

Ein Vergleich mit dem Massenspektrum der ^{15}N-markierten Substanz 50 (m/e = 262 (M^+), 245, 235, 158, 131, 104 und 77) macht deutlich, daß die exocyclischen Stickstoffatome als CN und die am Aromat gebundenen als HCN abgespalten werden (Abb. 24).

Eine Eliminierung von NH_2 wurde bislang nur von wenigen Autoren bei primären aromatischen Aminen[79] und bei einigen primären Enaminonitrilen[80] beobachtet. Für 23a ist diese Fragmentierung jedoch durch den metastabilen Peak bei m/e = 229, durch Vergleich mit dem ^{15}N-Spektrum sowie durch ein hochaufgelöstes Spektrum der beiden entsprechenden Peaks gesichert.

---

79) J. Seibl, Massenspektrometrie, Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1970.

80) H.U. Sieveking, Privatmitteilung.

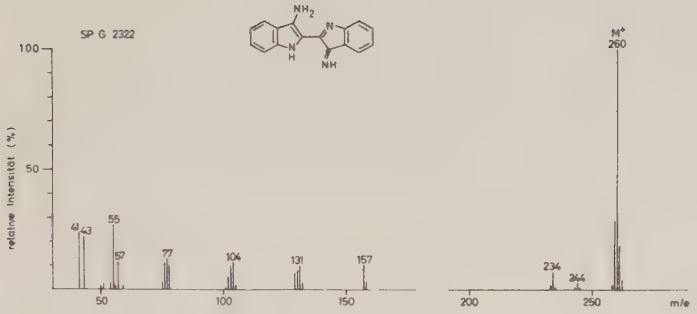


Abb. 23: Massenspektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a).

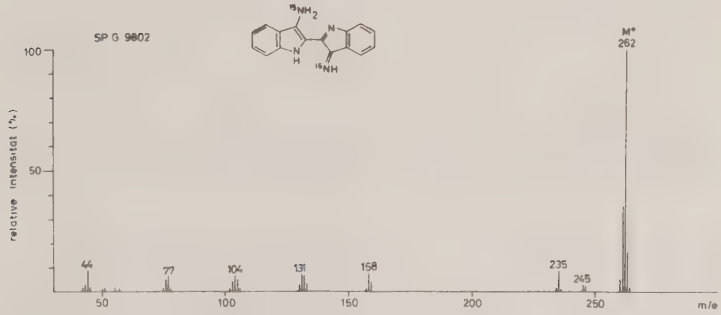


Abb. 24: Massenspektrum des 3-(^{15}N)-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(^{15}N)-imino)-indolins (50).

Der Vergleich der beiden Massenspektren (Abb. 23 und 24) ist weiterhin nützlich, da sich aus den Massenpeaks der jeweiligen Molekülionen leicht der ^{15}N-Gehalt der Verbindung 50 bestimmen läßt.

Der natürliche Isotopengehalt von Deuterium im Wasserstoff (0,015 %), ^{13}C im Kohlenstoff ^{12}C (1,12 %) und von ^{15}N im Stickstoff ^{14}N (0,366 %) führt dazu, daß im unmarkierten 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) nicht alle Moleküle die gleiche Masse besitzen. Das Massenspektrum zeigt deshalb nicht nur einen Molekülpeak, sondern mehrere, die sich alle um eine Masseneinheit unterscheiden. Der Peak bei 260 (M^+) ist demnach den Molekülionen zuzuordnen, die nur aus H, ^{12}C und ^{14}N bestehen. Der (M+1)-Peak rührt von Molekülionen her, die ein schweres Isotop (D, ^{13}C oder ^{15}N) enthalten und der (M+2)-Peak von solchen mit zwei schweren Isotopen.

Das Massenspektrum der zweifach mit ^{15}N markierten Substanz 50 (Abb. 24) kann man sich aus drei einander überlappenden Spektren zusammengesetzt denken: aus dem Spektrum, das von Molekülen mit natürlicher Isotopenverteilung gebildet wird, einem zweiten, dessen Peaks die gleiche Isotopenverteilung aufweisen, aber um eine Einheit verschoben sind (einfach ^{15}N-markierte Substanz), und schließlich einem dritten Spektrum, dessen Peaks bei gleicher Isotopenverteilung um eine weitere Einheit verschoben sind (zweifach ^{15}N-markierte Substanz).

Da die natürliche Isotopenverteilung aus dem Massenspektrum der unmarkierten Substanz 23a (Abb. 23) bekannt ist, kann aus dem Überlappungsspektrum - unter Berücksichtigung des (M-1)-Peaks - durch Subtraktion das Spektrum der unmarkierten Moleküle eliminiert werden. Desgleichen kann das Spektrum der einfach markierten Substanz, da das Intensitätsverhältnis von M-Peak zu (M+1)-Peak usw. das gleiche ist wie im Spektrum der unmarkierten Substanz, aus dem verbleibenden Massenspektrum eliminiert werden.

So erhält man schließlich das reine Spektrum der Verbindung 50. Die Intensitäten der Molekülionenpeaks der nach dem obigen Verfahren isolierten Spektren verhalten sich wie 3,7 : 6,25 : 98,75, d.h. etwa 3 % aller Moleküle enthalten nur ^{14}N-Stickstoffatome, 6 % enthalten ein ^{15}N-Stickstoffatom und 91 % enthalten zwei ^{15}N-Stickstoffatome. Der Gesamtanreicherungsgrad an ^{15}N der Substanz 50 beträgt demnach 94 %.

Das Kernresonanzspektrum von 23a

Das in DMSO-Lösung aufgenommene NMR-Spektrum des 3-Aminoindolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) (Abb. 25) weist außer dem breiten Signal bei δ = 9,52 ppm, das von allen vier NH-Protonen herrührt, im Aromatenbereich zwei Dubletts bei 7,82 bzw. 7,32 ppm sowie ein Sextett bei 6,99 ppm auf.

Aufgrund der unsymmetrischen Struktur von 23a erwartet man für die aromatischen Protonen zwei übereinandergelagerte ABCD-Spektren, wie sie die Abb. 30 - 32 zeigen.

Temperaturabhängige Messungen - von +20° bis +130° in DMSO sowie von +20° bis -60° in Tetrahydrofuran - erbrachten keine wesentlichen Änderungen der Aromatenabsorptionen (Abb. 28 und 29).

Eine Dehnung auf 100 Hz des in Tetrahydrofuran-Lösung aufgenommenen Aromatenbereichs von 23a (Abb. 27) läßt hingegen eine Aufspaltung einzelner Signale erkennen, ohne daß es bisher gelang, damit zu einer eindeutigen Zuordnung zu kommen.

Versuche, das Spektrum mit Hilfe eines Rechenprogramms zu erfassen, hatten noch keinen Erfolg. Dazu wurden die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten eines 4-Spin-Systems variiert und die so errechneten ABCD-Spektren mit dem gemessen Spektrum von 23a verglichen.

Die Bemühungen auf diesem Gebiet sollen fortgeführt werden. Weiterhin ist beabsichtigt, ein 220 MHz-Spektrum aufzunehmen.

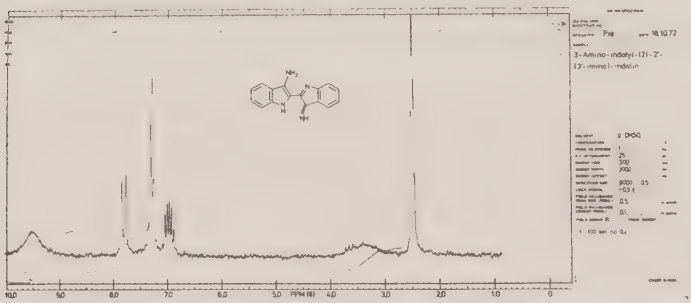


Abb. 25: NMR-Spektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) in d-DMSO.

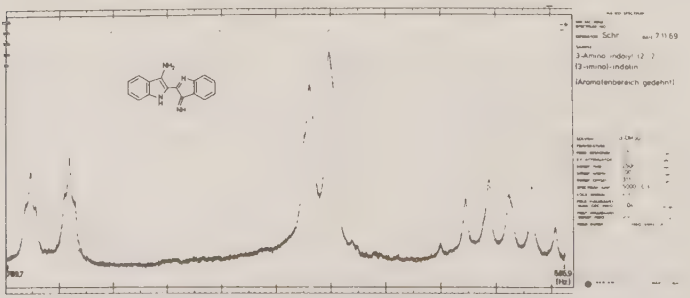


Abb. 26: NMR-Spektrum von 23a in d-DMSO, Aromatenbereich auf 100 Hz gedehnt.

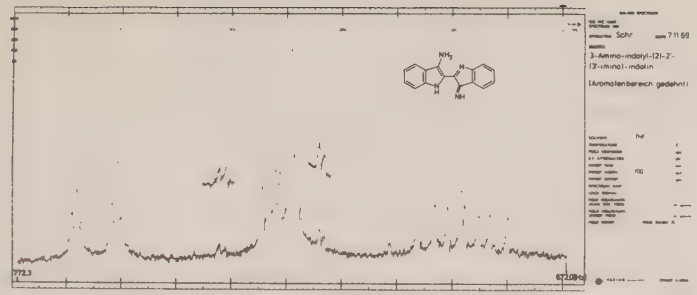


Abb. 27: NMR-Spektrum von 23a in THF, Aromatenbereich auf 100 Hz gedehnt.

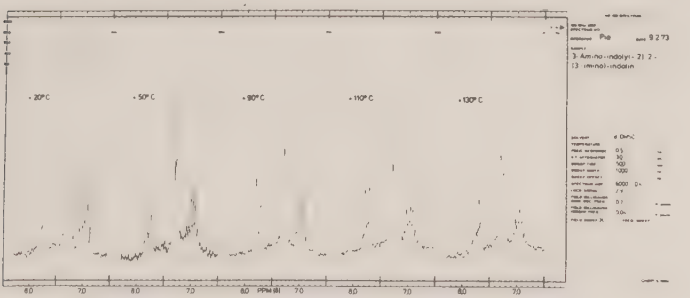


Abb. 28: Temperaturabhängigkeit der Aromatensignale von 23a in d-DMSO (+20 - +130°).

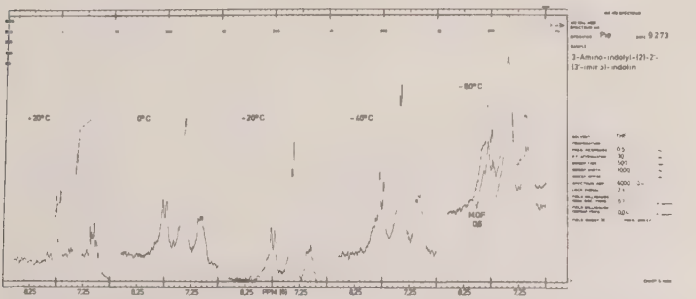


Abb. 29: Temperaturabhängigkeit der Aromatensignale von 23a in THF (+20 - -60°).

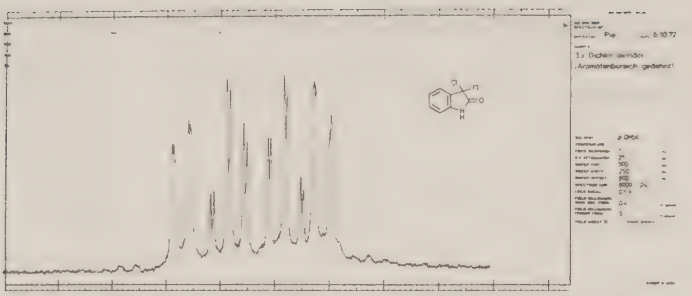


Abb. 30: NMR-Spektrum des 3.3-Dichloroxindols (141) in d-DMSO (Aromatenbereich gedehnt).

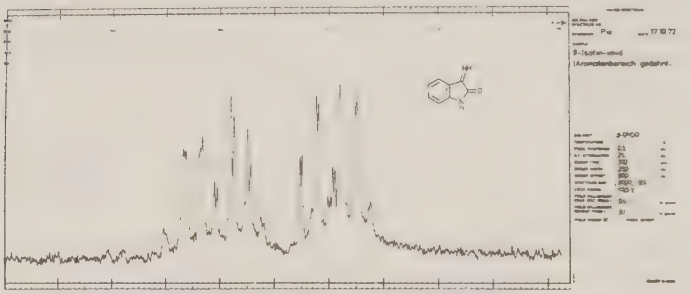


Abb. 31: NMR-Spektrum des β-Isatin-imids (32) in d-DMSO (Aromatenbereich gedehnt).

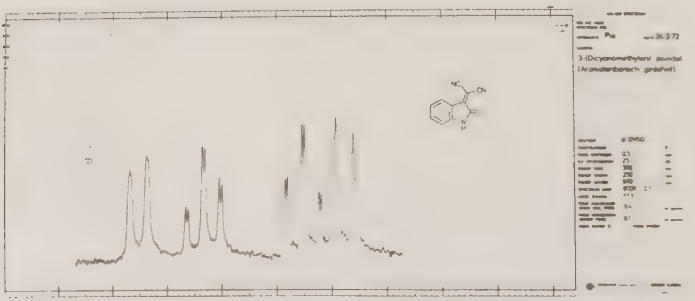


Abb. 32: NMR-Spektrum des Dicyanomethylen-oxindols-(3) (36) in d-DMSO (Aromatenbereich gedehnt).

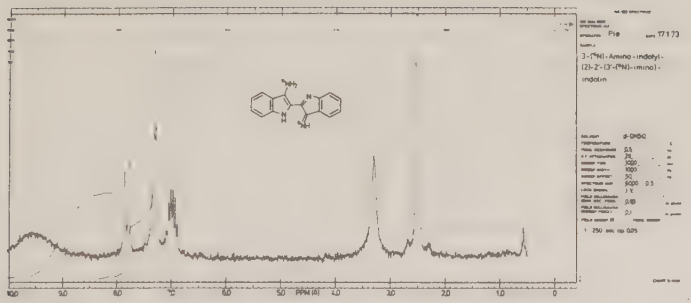


Abb. 33: NMR-Spektrum des 3-(^{15}N)-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(^{15}N)-imino)-indolin (50).

Elektronenanregungsspektrum von 23a

Die in Chloroform-Lösung aufgenommenen UV/S-Spektren des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) und des Indigos (1a) (Abb. 34) zeigen zwar einen ähnlichen Kurvenverlauf mit einem Absorptionsmaximum bei 285 mμ (35090 cm^{-1}), einem zwischen 330 und 350 mμ (30300 - 28570 cm^{-1}) und einem langwelligen um 600 mμ (16670 cm^{-1}); sie unterscheiden sich jedoch charakteristisch in der Form der im sichtbaren Spektralbereich auftretenden Bande (vgl. auch Tab. 24).

1. Bei 1a steigt die Bande auf der langwelligen Seite steil bis zum Maximum bei 604 mμ (16555 cm^{-1}) an und fällt schwach strukturiert auf der kurzwelligen Seite flacher ab. Bei 23a beobachten wir ebenfalls

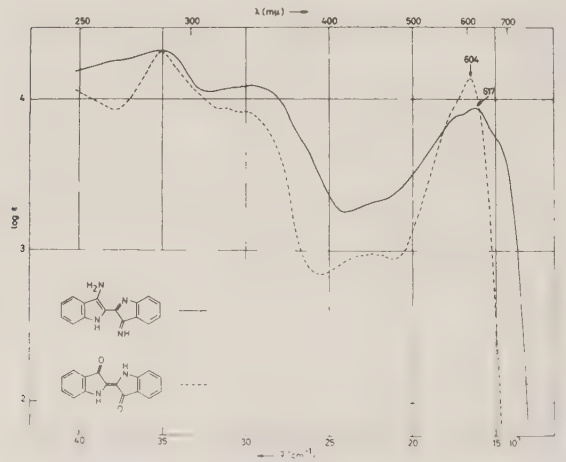


Abb. 34: UV/S-Spektren von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) (——) und Indigo (1a) (---) in Chloroform.

einen steilen Anstieg, jedoch treten sowohl auf der langwelligen als auch auf der kurzwelligen Seite des Absorptionsmaximums (617 mμ oder 16200 cm^{-1}) stark ausgeprägte Schultern bei 676 mμ (14790 cm^{-1}) bzw. bei 573 mμ (17450 cm^{-1}) auf.

2. Die Halbwertsbreite der Bande ($\Delta\nu_{1/2}$) ist bei 23a wesentlich größer als bei 1a (4600 gegenüber 2100 cm^{-1}).

3. Der Extinktionskoffizient des Absorptionsmaximums (ε_{max}) ist bei 23a hingegen beträchtlich kleiner als bei 1a (8900 gegenüber 19600).

	λ_{max} [mμ]	λ_{max} [cm^{-1}]	ε_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	f
1a	604	16555	19600	2120	0,178
23a	573	17450	8900	4600	0,177
	617	16200			
	676	14790			

Die unterstrichenen Werte geben das Absorptionsmaximum an.

Tab. 24: Lichtabsorptionsdaten von Indigo (1a) und von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) in Chloroform.

Der Bandenform von 1a entnehmen wir, daß die Bindungsfestigkeit bei der Elektronenanregung nicht wesentlich geändert wird, d.h. daß die Potentialkurven vom Grund- und erstem angeregten Zustand nicht oder nur minimal gegeneinander verschoben sind, und daß somit nach dem Franck-Condon-Prinzip[81] die Wellenzahl des Absorptions-

81) H.H. Jaffé and M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, J. Wiley & Sons Inc., New York, London 1962.

maximums der Anregungsenergie des 0⟶0-Übergangs entspricht.

Für $\underline{\underline{23a}}$ stellt sich zunächst die Frage, ob die breite Absorption im sichtbaren Bereich auf einen Elektronenübergang zurückzuführen ist oder ob sie aus mehreren dicht beieinander liegenden Übergängen resultiert.

Probleme dieser Art lassen sich meist durch Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums und anschließenden Vergleich der Emissions- mit der Absorptionskurve lösen. Diese Möglichkeit ist bei $\underline{\underline{23a}}$ jedoch nicht gegeben, da offenbar die strahlungslose Desaktivierung des ersten angeregten Zustandes gegenüber der Fluoreszenz dominiert. Eine solche Schlußfolgerung ist aus dem erfolglosen Versuch zur Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums von $\underline{\underline{23a}}$ mit einem Hitachi-Fluoreszenzspektrometer zu ziehen.

Es müssen daher andere Unterscheidungskriterien herangezogen werden. Aus Tab. 24 ist ersichtlich, daß für $\underline{\underline{23a}}$ die Halbwertsbreite ($\Delta\nu_{1/2}$) der betreffenden Bande um den Faktor 2 größer ist als für $\underline{\underline{1a}}$. Andererseits ist der Maximal-extinktionskoeffizient (ε_{max}) für $\underline{\underline{23a}}$ etwa um den Faktor 2 kleiner als für $\underline{\underline{1a}}$, so daß man für beide Banden die gleiche Oszillatorenstärke f erhält.

$$f = 4{,}32 \cdot 10^{-9} \cdot \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon_\nu \cdot d\nu \approx 4{,}32 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon_{max} \cdot \Delta\nu_{1/2}$$

Die Oszillatorenstärke ist ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit. Da f für $\underline{\underline{1a}}$ und für $\underline{\underline{23a}}$ von gleicher Größenordnung zu erwarten ist, darf das Resultat der Tab. 24 als Anzeichen dafür gesehen werden, daß die breite Absorption von $\underline{\underline{23a}}$ im sichtbaren Spektralbereich von einem Elektronenübergang herrührt, und somit die Kontur der Bande auf Schwingungen des angeregten Zustandes zu-

rückzuführen ist.

Ein weiteres Indiz für diese Annahme erkennt man aus Abb. 35. Wie allgemein bekannt, nimmt die Schwingungsstruktur einer Bande mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels ab. Das gleiche Verhalten beobachten wir für 23a: in DMSO ist nur eine schwache Schulter auf der langwelligen Seite erkennbar - deren Abstand vom Absorptionsmaximum von der Größenordnung zweier Schwingungsterme ist (~ 1800 cm^{-1}) -, während in Cyclohexan die Bande sehr stark strukturiert ist und deutlich vier zusätzliche Absorptionsmaxima bzw. Schultern hervortreten.

Nach diesen Überlegungen erscheint es wohl gerechtfertigt, daß im weiteren Verlauf dieser Arbeit von nur einem Elektronenübergang im sichtbaren Spektralbereich bei 23a ausgegangen wird. Es ist beabsichtigt, diese Annahme durch eine spätere PPP-Rechnung zu untermauern.

Die Bandenform von 23a - mit Schwingungsstruktur auf der kurz- und langwelligen Seite des Absorptionsmaximums - deutet auf eine Bindungslockerung bei der Elektronenanregung hin. Die Potentialkurve des angeregten Zustandes ist also gegenüber derjenigen des Grundzustandes so verschoben, daß das Potentialminimum bei größerem Kernabstand liegt. Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips weiß man daher, daß das Absorptionsmaximum der Bande nicht den 0⟶0-Übergang wiedergibt.

Seine genaue Lage ist nicht zuletzt infolge des Fehlens eines Fluoreszenzspektrums nicht genau bekannt; auf jeden Fall jedoch bei größeren Wellenlängen zu suchen. In der weiteren Diskussion müssen wir uns daher auf das Absorptionsmaximum dieser Bande als Bezugsgröße beschränken.

Wir haben schon gesehen, daß 23a in Chloroform langwelliger absorbiert als 1a (617 mμ gegenüber 604 mμ). Es ist daher von Interesse, das Absorptionsverhalten dieser Substanz in anderen Lösungsmitteln zu studieren. In Abb. 35 sind die Absorptionskurven von 23a in fünf Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität wiedergegeben.

Dabei zeigt sich ein zunächst überraschendes Ergebnis: mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels erfolgt eine hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums (s. auch Tab. 25). So finden wir in Cyclohexan 628 mμ (15925 cm^{-1}) als Absorptionsmaximum und in DMSO 601 mμ (16640 cm^{-1}).

Diese negative Solvatochromie kann nicht durch einen $n-\pi^*$-Übergang erklärt werden, da einerseits die

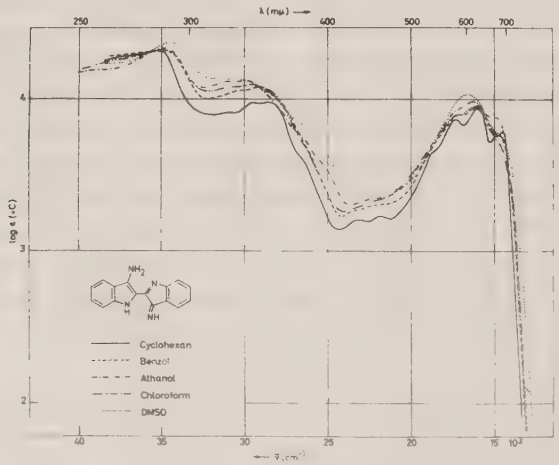


Abb. 35: UV/S-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform, Äthanol und DMSO.

LM \ 23a	λ_{max} [82] [mμ]	λ_{max} [82] [cm^{-1}]	ε_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	f
C_6H_{12}	530 576 <u>628</u> 668 690	18870 17360 <u>15925</u> 14970 14495	——	4150	——
C_6H_6	574 <u>622</u> 682	17420 <u>16080</u> 14665	8930	4560	0,176
$CHCl_3$	573 <u>617</u> 676	17450 <u>16200</u> 14795	8900	4600	0,177
C_2H_5OH	571 <u>616</u> 674	17515 <u>16235</u> 14837	9660	4570	0,190
DMSO	<u>601</u> 676	<u>16640</u> 14793	10770	4140	0,192

Tab. 25: Lichtabsorptionsdaten von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform, Äthanol und DMSO.

82) Die unterstrichenen Werte geben das Absorptionsmaximum an, die anderen Daten die Maxima bzw. Schultern, die auf die Schwingungsstruktur der Bande zurückzuführen sind.

gefundenen Extinktionskoeffizienten ε_{max} für einen solchen Übergang zu groß sind (Tab. 25) und andererseits eine Überlagerung von $n-\pi^*$- und $\pi-\pi^*$-Übergang dadurch auszuschließen ist, daß auch die jeweiligen Schultern eine entsprechende hypsochrome Verschiebung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität erfahren.

Für die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionswellenzahlen sind im wesentlichen Dispersions- und Polarisationswechselwirkungen zwischen Substrat und umgebendem Lösungsmittel maßgeblich[83].

Der Dispersionsanteil ist für die Lösungsmittelabhängigkeit nur dann von Bedeutung, wenn die Elektronenanregung ohne oder nur mit einer geringen Dipolmomentsänderung erfolgt.

Der Polarisationsanteil wird im allgemeinen durch das Dipolmoment (μ) im Grundzustand und dessen Änderung bei der Anregung bestimmt.

Nimmt das Dipolmoment bei der Elektronenanregung zu ($\mu_G < \mu_A$), so wird der angeregte Zustand durch polare Solventien stärker stabilisiert als der Grundzustand. Daraus resultiert eine geringere Anregungsenergie in polaren Lösungsmitteln und damit ein positiver Solvatochromieeffekt.

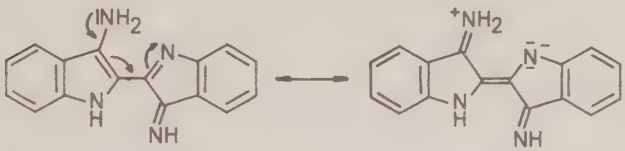
Nimmt hingegen das Dipolmoment bei der Elektronenanregung ab ($\mu_G > \mu_A$), so vermögen polare Solventien den Grundzustand stärker zu stabilisieren als den angeregten Zustand, d.h. die Anregungsenergie steigt mit der

---

83) Chr. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969.

Lösungsmittelpolarität. Wir sprechen dann von einer negativen Solvatochromie.

Der nach diesen Überlegungen zu erwartende polare Charakter des Grundzustandes von 23a wurde schon bei den infrarotspektroskopischen Ausführungen angesprochen; dort wurde auf eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzform B am Grundzustand hingewiesen.



A 23a B

Über die Geometrie bzw. die Polarität des ersten angeregten Zustandes von 23a ist uns nichts bekannt, nicht zuletzt wegen des Fehlens eines Fluoreszenzspektrums.

Von der ebenfalls eine negative Solvatochromie aufweisenden Salicylsäure (55)[84,85] und auch von o-Hydroxybenzylidenanilin (57) weiß man hingegen, daß sie bei der Elektronenanregung durch eine intramolekulare Protonenübertragung ausgezeichnet sind[86,87].

Unterstellt man einen solchen Vorgang auch bei 3-Aminoindolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a), so läge 23a im

---

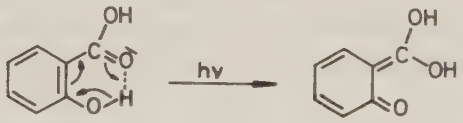
84) R.F. Rekker und W.T. Nauta, Rec. trav. chim. 75, 279 (1956).

85) J.J. Banewicz, C.W. Reed u. M.E. Levitch, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2693 (1957).

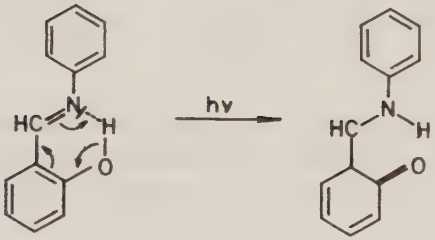
86) H.A. Staab, Einführung in die theor. org. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 4. Aufl., 1966.

87) U.P. Wild, Privatmitteilung.

angeregten Zustand in einer symmetrischen Form vor. Das hätte ein Sinken des Dipolmomentes bei der Anregung zur Folge, wodurch dann auch die negative Solvatochromie von 23a eine Erklärung finden würde.



55 56



57 58

Von einer Prüfung der obigen Hypothese durch HMO-Rechnungen - Ermittlung der Dipolmomente für den Grund- und ersten angeregten Zustand - wurde Abstand genommen, da diese Methode zu viele Vereinfachungen enthält, so daß die aufgrund der relativ geringen Solvatochromie von 23a zu erwartenden kleinen Dipolmomentsunterschiede durch dieses Verfahren wohl nicht erfaßt werden.

Die später beabsichtigten PPP-Rechnungen können wahrscheinlich auch zur Klärung dieses Problems beitragen.

Die UV-Daten des Dehydroindigo-diimids (48) und die des Dehydroindigos (126) gleichen sich weitgehend. Das in Äthanol-Lösung aufgenommene Elektronenanregungsspektrum von 48 zeigt eine breite, flache Bande im sichtbaren Spektralbereich mit einem Absorptionsmaximum bei 455 mμ (21980 cm^{-1}) (126: 447 mμ oder 22390 cm^{-1}). Der niedrige Maximal-extinktionskoeffizient dieser Bande (4595) (126: ~4500) ist ein Anzeichen dafür, daß 48 wie 126 zumindest in Lösung nicht vollständig planar vorliegt.

Abb. 36: UV/S-Spektrum des Dehydroindigo-diimids (48) in Äthanol.

Aufgrund der Oxydationsempfindlichkeit des 3.3'-Diamino-2.2'-bis-indolyls (42) konnten wir von der Leukoform keine UV/S-Spektren aufnehmen.

Das chromophore System von 23a

Wie die Diskussion der UV/S-Spektren gezeigt hat, zeichnet sich 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) gegenüber den Indigofarbstoffen (1) durch ein langwelligeres Absorptionsmaximum aus. Da in 23a eine andersartige Verknüpfung der Elektronendonatoren und -akzeptoren vorliegt als in 1, stellen sich folgende drei Fragen:

1. Ist die tiefe Farbe von 23a als ein Einzelfall anzusehen oder absorbieren Verbindungen mit einer Donator-Akzeptor-Verknüpfung wie in 23a allgemein langwelliger als die entsprechenden symmetrischen Indigofarbstoffe?

2. Läßt sich für den Fall, daß eine Donator-Akzeptor-Verknüpfung wie in 23a generell eine sehr langwellige Absorption bedingt, ähnlich wie bei den Indigoiden ein Grundchromophor für diese Farbstoffe finden?

3. Wie kann man die langwellige Absorption von 23a bzw. der analog gebauten Farbstoffe erklären, d.h. welches Aufbauschema liegt ihnen zugrunde?

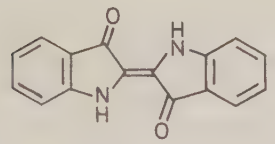
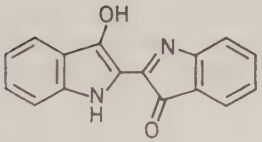
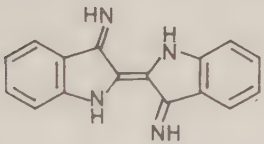
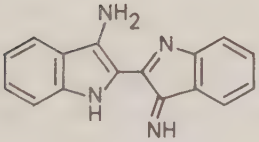
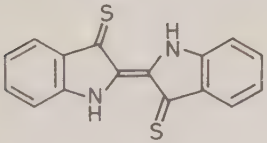
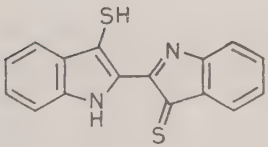
Zur Beantwortung der ersten Frage haben wir die Elektronenanregungsenergie (ΔE) der Tautomerenpaare 1a/59, 23/23a und 27/60 nach der HMO-Methode errechnet.

Die Parameter der Tab. 14 wurden dazu ergänzt um:

	$h_{\ddot{O}}$	2,0	k_{C-O}	0,8[30]
und	$h_{\ddot{S}}$	1,0	k_{C-S}	0,6[88,89]

88) J. Fabian, Theoret. Chim. Acta 9, 140 (1967).

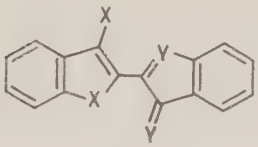
89) J. Sandström, Acta Chem. Scand. 18, 871 (1964).

Tautomerenpaare		ΔE [β]	E_M [β]
	1a	0,585	10,996
	59	0,495	10,981
	23	0,607	9,834
	23a	0,548	9,849
	27	0,446	8,560
	60	0,427	8,545

Tab. 26: Elektronenanregungsenergien (ΔE) und Mesomerieenergien (E_M) für heteroanaloge Carbonylindigos und die entsprechenden tautomeren Formen.

Nach den Rechnungen (Tab. 26) ist zu erwarten, daß die langwelligste Absorptionsbande der unsymmetrischen Substanzen (71) generell bathochrom verschoben ist gegenüber der der symmetrischen Indigofarbstoffe (1).

3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) muß also als Vertreter einer eigenen Farbstoffklasse angesehen werden, deren Atomgruppierung in 71 wiedergegeben ist.



71

X = Elektronendonatoren

Y = Elektronenakzeptoren

Die gleichfalls errechneten Mesomerieenergien (E_M) zeigen zwar eine starke Abstufung bei den einzelnen heteroanalogen Carbonylindigos, die Unterschiede innerhalb der Tautomerenpaare sind jedoch zu gering, als daß daraus eine Bevorzugung einer tautomeren Form abgelesen werden könnte.

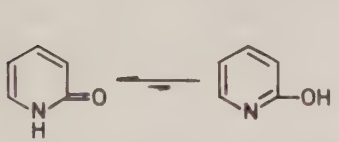
Nach Untersuchungen von A.R. Katritzky und Mitarbeitern[61,90,91] scheint es aber eine allgemeine Tatsache der Tautomerie von heterocyclischen Verbindungen zu sein,

---

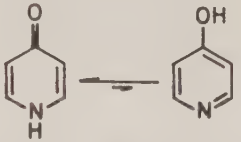
90) A.R. Katritzky u. J.M. Lagowski, Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 1, S. 311, 339, Acad. Press, New York and London 1963.

91) A.R. Katritzky u. J.M. Lagowski, Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 2, S. 1, 27, Acad. Press, New York and London 1963.

daß die Tendenz der Aminoverbindung, in der Aminoform vorzuliegen, beträchtlich größer ist als die Tendenz der Hydroxylanalogen zur Hydroxyform. Von den zahlreichen Beispielen seien hier nur zwei genannt. So liegt das Gleichgewicht bei den 2- und 4-Pyridonen (61 und 62) vorzugsweise auf der Seite der Ketoverbindungen[92,93,94], während bei den entsprechenden Stickstoffanalogen 63 und 64 die Aminoform dominiert[95,96,97,98].

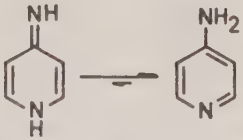


61



62

63



64

Ebenso verhält es sich beim Oxindol (66), das weder als 2-Hydroxyindol (65) noch als 2-Hydroxyindolenin (67),

---

92) H. Specker u. H. Gawrosch, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1338 (1942).

93) J.A. Gibson, W. Kynaston u. A.S. Lindsey, J. chem. Soc. (London) 1955, 4340.

94) S.F. Mason, J. chem. Soc. (London) 1957, 4874.

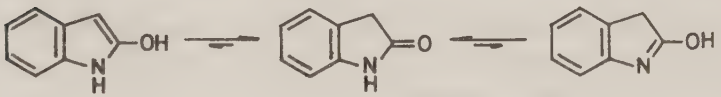
95) L.C. Anderson u. N.V. Seeger, J. Amer. Chem. Soc. 71, 340 (1949).

96) C.L. Angyal u. R.L. Werner, J. chem. Soc. (London) 1952, 2911.

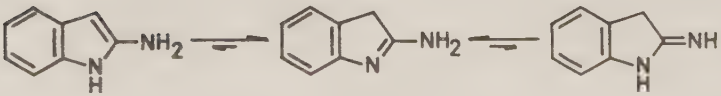
97) J.D.S. Goulden, J. Chem. Soc. (London) 1952, 2939.

98) A.R. Katritzky u. R.A. Jones, J. chem. Soc. (London) 1960, 2942.

sondern in der Amid-Form 66 auftritt[99]. Dagegen überwiegt bei der entsprechenden Stickstoffverbindung nach IR-Untersuchungen das 2-Aminoindolenin (69)[100,101].



65 66 67



68 69 70

Wahrscheinlich sind die Mesomerieunterschiede der einzelnen tautomeren Formen so gering, daß sie durch einfache LCAO-MO-Rechnungen nicht erfaßt werden können.

Als nächstes wollen wir nun versuchen, mit Hilfe einfacher LCAO-MO-Rechnungen - genau wie bei den Indigofarbstoffen (1) - durch sukzessiven Abbau des Moleküls 71 ein Grundgerüst aufzufinden, dessen Atomgruppierung für die langwellige Absorption dieser Farbstoffe verantwortlich ist. Die Größe der einzelnen ΔE-Sprünge

---

99) A.E. Kellie, D.G. O'Sullivan u. P.W. Sadler, J.chem. Soc. (London) 1956, 3809.

100) J. Kebrle u. K. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 39, 116 (1956).

101) L.A. Cohen, J.W. Daly, H. Kny u. B.Witkop, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2184 (1960).

innerhalb der Abbaureihe dient dabei als Indiz, ob der Anstieg der Elektronenanregungsenergie lediglich auf das verkleinerte π-Elektronensystem zurückzuführen ist oder aber von einem Eingriff in das chromophore System herrührt.

Als Entscheidungshilfe sind in Tab. 27 auch die ΔE-Werte der einzelnen Glieder einer Abbaureihe eines symmetrischen Indigofarbstoffs mit aufgeführt, von dem der Grundchromophor aus früheren Untersuchungen bekannt ist[2,4].

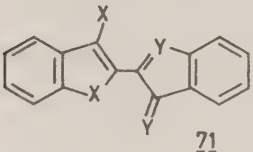
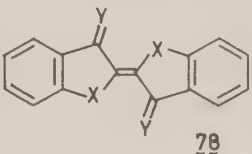
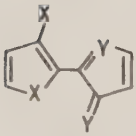
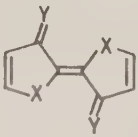
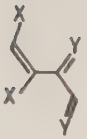
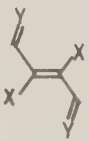
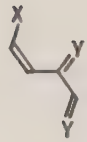
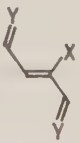
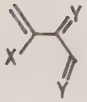
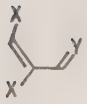
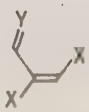
Wie wir von den Indigountersuchungen wissen, gibt die HMO-Methode in der Heteroatomnäherung die Verhältnisse für die "Pyrrolstufe", die durch Abtrennen der beiden Benzolringe erhalten wird, nicht richtig wieder. Trotz Verkleinerung der π-Elektronenanzahl von 22 auf 14 erhält man für die Pyrrolindigoform (79) einen geringfügig kleineren ΔE-Wert als für die Grundstufe, d.h. danach wäre eine leichte bathochrome Verschiebung für 79 gegenüber 78 zu erwarten. Die Lichtabsorptionsdaten von 79 mit X=S und Y=O[102] sowie X=NH und Y=O[103], die damit im Widerspruch stehen, werden durch PPP-Rechnungen richtig wiedergegeben[4].

Wir führen daher den leichten Abfall der Elektronenanregungsenergie (ΔE) beim Übergang vom unsymmetrischen Farbstoff 71 zur"Pyrrolform" 72 (0,548β → 0,528β) ebenfalls auf einen der Methode anhaftenden Fehler zurück.

Trennt man von der "Pyrrolform" 72 in einem weiteren Schritt die beiden peripheren Doppelbindungen ab, so

---

102) H. Fiesselmann, Angew. Chem. 71, 377 (1959).
103) H. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 736, 1 (1970).

Verbindung	Anzahl d. π-Elektr.	[β]	Verbindung	Anzahl d. π-Elektr.	[β]
 71	22	0,548	 78	22	0,607
 72	14	0,528	 79	14	0,603
 73	10	0,718	 80	10	0,758
 74	8	0,952	 81	8	0,908
 75	8	0,890			
 76	8	1,024	 82	8	1,024
77	6	1,248	77	6	1,248

Tab. 27: Elektronenanregungsenergien (ΔE) der einzelnen Abbauglieder von 71 und von 78, berechnet für X=NR_2 und Y=NR.

erhält man die Atomgruppierung 73, die nur noch aus 10 π-Elektronen besteht. Der Anstieg der Elektronenanregungsenergie gegenüber der Grundform 71 (22 π-Elektronen) beträgt 0,170β und ist von der gleichen Größenordnung wie der in der Indigoreihe 78 ⟶ 80 (0,150β).

Der weitere Abbau - Verlust eines Elektronendonators oder -akzeptors - führt zu Systemen, die gegenüber 73 nur zwei π-Elektronen weniger aufweisen (74 - 76). Der zugehörige Anstieg des ΔE-Wertes ist jedoch größer als der, den wir bei der Verkleinerung des π-Elektronensystems von 22 auf 10 π-Elektronen festgestellt haben.

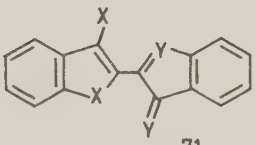
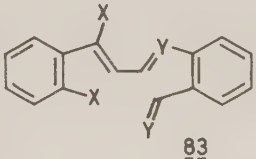
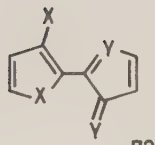
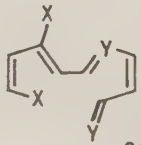
77 enthält schließlich die Atomgruppierung eines einfachen Merocyanins bzw. Cyanins. Gegenüber 74, 75 und 76 ist ein weiterer deutlicher Anstieg bei der Elektronenanregungsenergie festzustellen.

Im Vergleich zur Größe des π-Elektronensystems ist der ΔE-Sprung am gravierendsten beim Übergang von 73 nach 74 bzw. den anderen Abbauprodukten 75 und 76, d.h. bei Verlust eines Elektronendonators oder -akzeptors. 71 verhält sich somit in der Abbaureihe wie die symmetrischen Indigofarbstoffe 78, bei denen das Fehlen eines Donators (81) oder Akzeptors (82) ebenfalls zu einer "unverhältnismäßig" hohen Anregungsenergie führt.

Das System 73 mit einer Donator-Donator-Akzeptor-Akzeptor-Anordnung entlang einer C_4-Kette ist demnach das kleinste Strukturelement, das noch für die langwellige Absorption der Farbstoffe 71 verantwortlich ist.

Die Bedeutung der in 71 - 73 enthaltenen Donator-Akzeptor-Verknüpfung für die langwellige Absorption

dieser Farbstoffe geht auch aus Tab. 28 hervor.

Verbindung	ΔE [β]	E_M [β]	Verbindung	ΔE [β]	E_M [β]
 71	0,548	9,849	 83	0,846	9,210
 72	0,528	6,125	 84	0,763	5,473

Tab. 28: Elektronenanregungsenergien (ΔE) und Mesomerieenergien (E_M) für "aufgeschnittene", unsymmetrische Farbstoffe der Grund- (83) und Pyrrolstufe (84).

Wird in den Verbindungen 71 oder 72 ein Elektronendonator und -akzeptor in der Weise von der zentralen Einfachbindung getrennt, daß die Gruppierungen 83 bzw. 84 resultieren, so erhalten wir substituierte Heptamethin-aza-cyanine bzw. Heptamethin-aza-merocyanine (je nach Art der Donatoren und Akzeptoren).

In diesen Systemen liegt eine andere Verknüpfung von Elektronendonatoren und -akzeptoren vor als in 71 - 73. Trotz gleicher π-Elektronenanzahl ist der errechnete ΔE-Wert für 83 bzw. 84 weitaus größer als der für 71 bzw. 72, so daß eine derartige Donator-Akzeptor-Verknüpfung als Grundchromophorsystem ausscheidet.

Nachdem wir die Gruppierung 73 als Stammchromophor der unsymmetrischen Farbstoffe 71 ermittelt haben, wollen wir jetzt die HMO-Molekülдiagramme von 71 und 73 für den Grundzustand und für den ersten angeregten Zustand betrachten. Sie wurden ermittelt für X=Y=N, d.h. für 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) und den entsprechenden Grundchromophor 85 und sollen mit den für den symmetrischen Farbstoff 23 errechneten Molekülдiagrammen verglichen werden.

Die in Abb. 2 wiedergegebene Bezifferung der einzelnen Atome innerhalb eines Moleküls wird im folgenden beibehalten.

Die Molekülдiagramme des heteroanalogen Carbonylindigos 23 sind denen der symmetrischen Indigoide 1a - 1d[2,4] ähnlich. So nimmt die Ladungsdichte am Donator ((1) und (4)) während der Elektronenanregung ab, während sie gleichzeitig am Akzeptor ((6) und (8)) zunimmt. Damit verbunden ist eine Abnahme der π-Bindungsordnung der C=N-Doppelbindung ($p_{5,6}$ und $p_{7,8}$). Des weiteren ist im angeregten Zustand die π-Bindungsordnung der zentralen Doppelbindung ($p_{2,3}$) wesentlich geringer als im Grundzustand.

Abb. 38 enthält die Molekülдiagramme der unsymmetrischen Form 23a. Die aufgrund der IR-Befunde postulierte Beteiligung der mesomeren Grenzform B am Grundzustand von 23a erkennt man einerseits am Bindungsausgleich der Bindungen (2-3) und (2-5) und andererseits an der geringeren π-Bindungsordnung der formalen C=N-Doppelbindung (3-4) gegenüber der von (7-8).

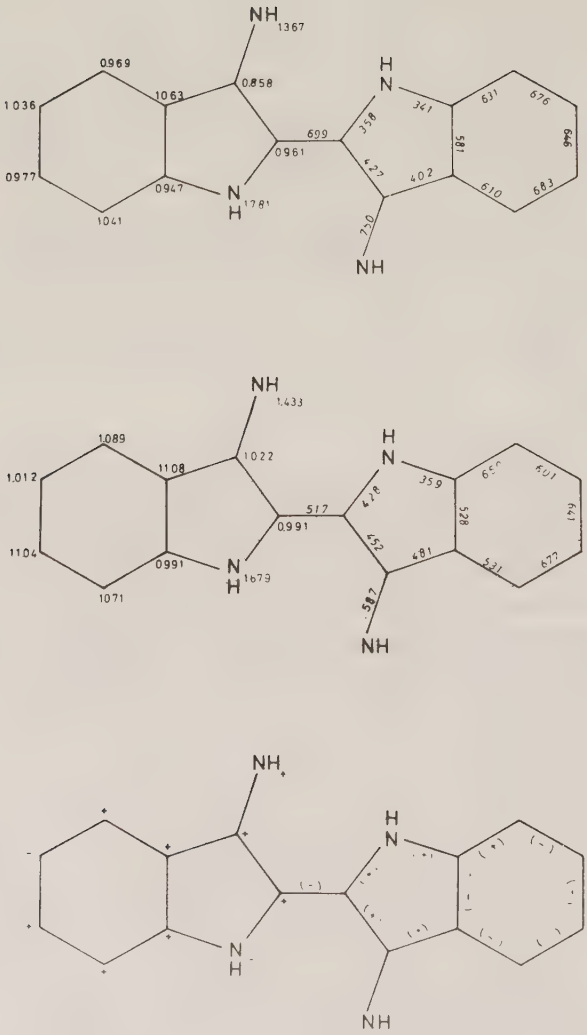
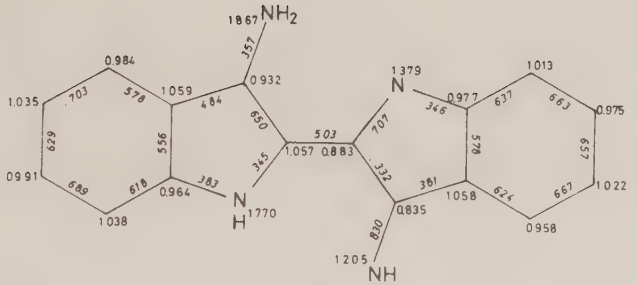
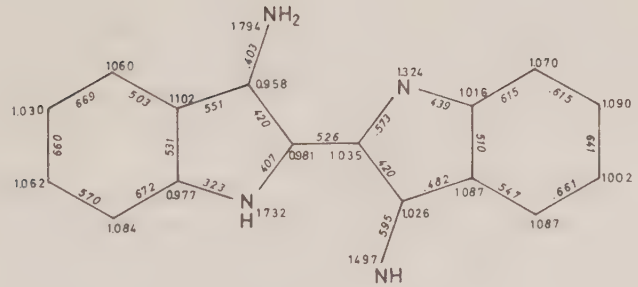


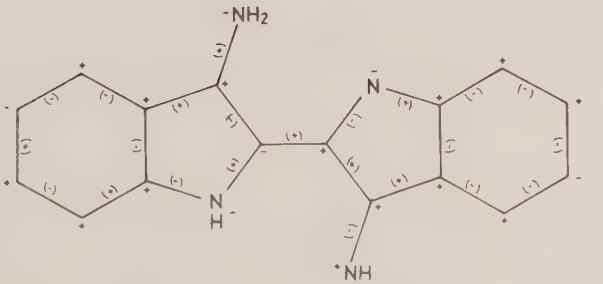
Abb. 37: Moleküldiagramme des Indigo-diimids (23) für den Grundzustand (a) und den ersten angeregten Zustand (b), sowie ein daraus ermitteltes "Differenzdiagramm" (c).



a)



b)



c)

Abb. 38: Molekülдiagramme des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) für den Grundzustand (a) und den ersten angeregten Zustand (b) sowie ein daraus ermitteltes "Differenzdiagramm" (c).

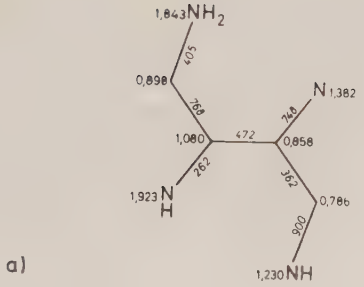
Im ersten angeregten Zustand hat die Ladungsdichte an den Stickstoffatomen (1), (4) und (6) abgenommen, während sie am N-Atom-(8) gegenüber dem Grundzustand zugenommen hat. Die Stickstoffatome (1) und (6) verhalten sich damit auch während der Elektronenanregung als Donatoren. Überraschend kommt hingegen die Abnahme der Elektronendichte am N-Atom-(4).

Daraus darf jedoch nicht auf ein "cyaninartiges" Verhalten des vinylogen Amidinsystems 6-5-2-3-4 geschlossen werden. Hiergegen sprechen die voneinander stark abweichenden Ladungsdichten der Endglieder des vinylogen Amidinsystems (4) und (6) sowie die stark differierenden π-Bindungsordnungen $p_{3,4}$ und $p_{5,6}$. Das gilt sowohl für den Grundzustand als auch für den ersten angeregten Zustand.

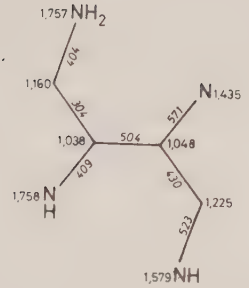
Die Ursache für das "Fehlverhalten" des Stickstoffatoms-(4) liegt vielmehr in dem benachbarten Benzolring begründet, der die eigentliche Akzeptoreigenschaft von N-(4) verfälscht. So steigt die Elektronendichte in diesem Benzolring bei der Elektronenanregung weitaus stärker an als die in dem bei (9) und (14) anellierten Benzolring. Die zufließende Ladung stammt dabei sowohl von den Stickstoffatomen (1) und (6) als auch vom N-Atom-(4), wie aus dem Anstieg der π-Bindungsordnung $p_{4,20}$ von 0,346 im Grundzustand auf 0,439 im angeregten Zustand ersichtlich ist.

Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die Molekül-diagramme des Grundchromophors 85 bestätigt.

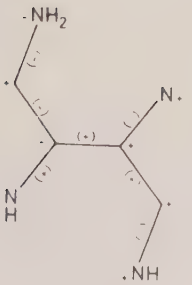
Im Grundzustand des Stammchromophors trägt das Stickstoffatom-(1), bedingt durch den Wegfall der Mesomerie mit dem Benzolring, die größte Elektronendichte.



a)



b)



c)

Abb. 39: Moleküldiagramme von 85 für den Grundzustand (a) und den ersten angeregten Zustand (b) sowie ein daraus ermitteltes "Differenzdiagramm" (c).

Das deutliche Alternieren der π-Bindungsordnungen im vinylogen Amidinsystem 6-5-2-3-4 spricht gegen ein cyaninartiges Verhalten dieses Chromophorteiles. Andererseits zeigen die deutlich geringere π-Bindungsordnung der formalen C=N-Doppelbindung (3-4) gegenüber (7-8) sowie die höhere π-Bindungsordnung der formalen Einfachbindungen (5-6) und (2-3) gegenüber (1-2) und (3-7), daß auch am Grundzustand des Stammchromophors 85 die mesomere Grenzform B in einem gewissen Ausmaß beteiligt ist.

A 85 B

Im angeregten Zustand nimmt die Ladungsdichte an den Stickstoffatomen (1) und (6) ab, während sie an den N-Atomen (4) und (8) gegenüber dem Grundzustand zunimmt. Im Stammchromophor verhält sich also N-(4) bei der Elektronenanregung als Akzeptor, im Gegensatz zu 23a, wo der benachbarte Benzolring die Akzeptorfunktion übernimmt.

Nachdem ein Grundchromophor für die Farbstoffe mit einer Donator-Akzeptor-Verknüpfung wie in 71 ermittelt werden konnte, stellt sich nun noch die Frage nach der Ursache der Farbigkeit dieser Farbstoffe, d.h. nach dem Aufbauschema des Stammchromophors 85.

Für das einfachste Merocyanin ergeben sich nach M. Klessinger[104] aufgrund von PPP-Rechnungen die in Abb. 40

104) M. Klessinger, Theoret. Chim. Acta 5, 251 (1966).

wiedergegebenen Ladungsdichten.

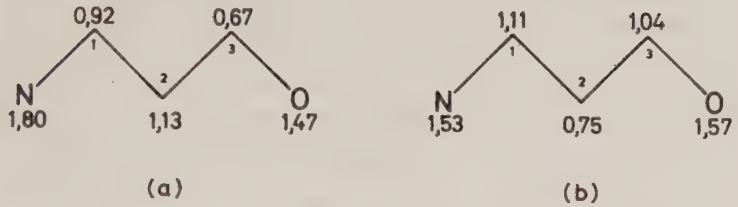
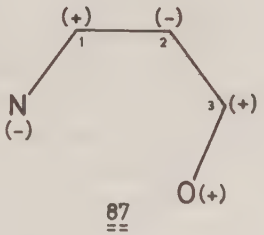


Abb. 40: Ladungsdichten eines einfachen Merocyanins; (a) Grundzustand, (b) erster angeregter Zustand.

Bei der Elektronenanregung nimmt die Ladungsdichte am Stickstoffatom ab, am benachbarten C-(1)-Atom zu, bei C-(2) wiederum ab und schließlich sowohl am Carbonylkohlenstoff (C-(3)) als auch am Carbonylsauerstoff zu. Diese Ladungsänderung während der Elektronenanregung (86) hat in anderen Konformationen das gleiche Aussehen[105]; ein Beispiel zeigt 87.

86



87

Wird an den C-Atomen mit einem Ladungsanstieg (C-(1) und C-(2)) die erhöhte Ladung durch einen Elektronenakzeptor "abgeführt" oder am C-(2)-Atom (Ladungsabnahme) durch einen Elektronendonator Ladung "hinzugeführt", so resultiert daraus eine Farbvertiefung gegenüber dem

---

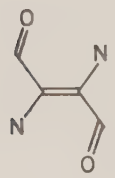
105) M. Klessinger, Privatmitteilung.

Merocyaninsystem, wie aus Tab. 27 zu ersehen ist.

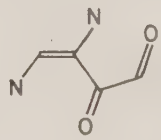
Für das Anfügen eines Elektronenakzeptors und eines Elektronendonators an das Merocyaninsystem bieten sich als Verknüpfungsstellen zwei Möglichkeiten:

a) die C-Atome (1) und (2),
b) die C-Atome (3) und (2).

Weg a) führt zum Grundchromophor des Indigos (2, mit X=N), Weg b) ergibt eine Donator-Donator-Akzeptor-Akzeptor-Verknüpfung entlang einer C_4-Kette (88) und damit den Grundchromophor (73) der unsymmetrischen Farbstoffe 71.

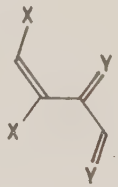


2



88

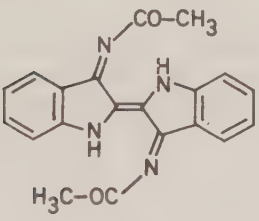
bzw.



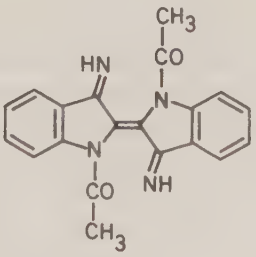
73

2.2.2. Acylierungsprodukt von 23a

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Indigo-diimid-acetat (44) erhielten W. Madelung und O. Wilhelmi[106] ein Diacetylderivat. Ausgehend von der symmetrischen Indigo-diimid-Struktur (23) diskutierten sie zwei mögliche Reaktionsprodukte: Eintritt der Diacetylgruppen in die Ketiminofunktion (89) oder in die Ringiminofunktion (90).



89

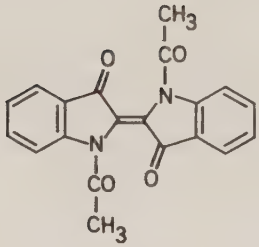


90

Da die Eigenschaften ihres Produktes dem Indigo (1a) eher entsprachen als dem N.N'-Diacetylindigo (91), entschieden sie sich für die Struktur 89. So zeigt z.B. das diacylierte Indigo-diimid nahezu die gleiche tiefe Farbe wie 1a und ließ sich unzersetzt sublimieren. 91 hingegen zersetzt sich bei der Sublimation und zeigt gegenüber 1a eine starke hypsochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum[1].

---

106) W. Madelung und O. Wilhelmi, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 234 (1924).



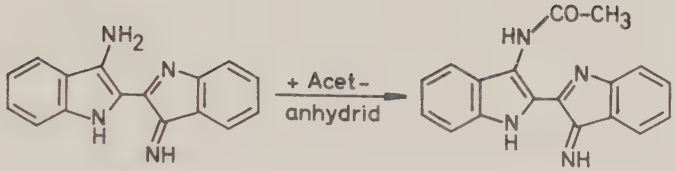
91

Aufgrund der bisherigen Ausführungen wissen wir, daß dem Madelung'schen Indigo-diimid nicht die symmetrische Form 23, sondern die Struktur 23a zukommt. Es schien uns daher von Interesse, auch das acylierte Produkt näher zu untersuchen.

Trotz genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, ein diacyliertes Derivat zu isolieren. Das durch Massenspektrum (Abb. 41) und Analyse gesicherte Monoacylprodukt zeigt hingegen die gleichen chemischen Eigenschaften und den gleichen Schmelzpunkt wie das von W. Madelung und O. Wilhelmi beschriebene diacylierte Indigo-diimid.

Aufgrund der Struktur von 23a ist eine Monoacylierung an drei Positionen möglich; favorisiert ist jedoch die primäre Aminogruppe (Ort der größten Elektronendichte nach den HMO-Rechnungen). Die Struktur 92 konnte dann auch durch das IR-Spektrum (Abb. 42 - 44) bestätigt werden.

Im KBr-Spektrum von 92 (Abb. 42) treten im NH-Valenzbereich vier Absorptionen bei 3196, 3338, 3373 und 3430 cm^{-1} auf. Der Oberton der Carbonylbande (1679 cm^{-1})



23g 92

ist dabei für die durch Fermi-Aufspaltung bedingte Doppelbande bei 3338 und 3373 cm^{-1} verantwortlich, wie aus dem Lösungsspektrum (Abb. 43 und 44) deutlich wird.

In Lösung erfährt die Carbonylabsorption einen Frequenzanstieg um 33 cm^{-1} auf 1712 cm^{-1}. Im NH-Valenzbereich erscheinen nur noch drei Banden. Die im KBr-Spektrum bei 3196 cm^{-1} auftretende NH-Valenzschwingung, die der Ketiminogruppe in 82 zuzuschreiben ist, absorbiert im Lösungsspektrum unter deutlicher Intensitätsabnahme bei 3257 cm^{-1}.

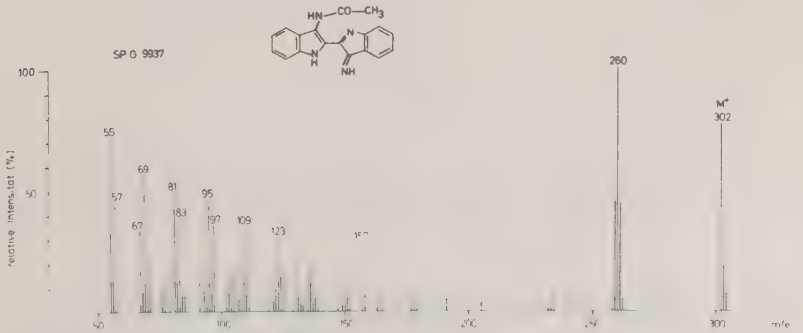


Abb. 41: Massenspektrum des 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (92).

Die Fermiresonanz ist durch die starke Verschiebung der Carbonylabsorption aufgehoben, und es zeigt sich im fraglichen Bereich nur noch eine Bande bei 3377 cm^{-1}. Die höchstgelegene Absorption tritt auch im Lösungsspektrum nahezu lagekonstant bei 3432 cm^{-1} auf.

Die beiden letztgenannten Banden können nicht von einer NH_2-Gruppe herrühren, da hierzu ihr Abstand nach L.J. Bellamy und R.L. Williams[59] zu gering ist. Die Acylierung hat demnach an der primären Aminogruppe stattgefunden, wie nach den HMO-Rechnungen zu erwarten war.

A. Gierer[107] schreibt im Acetanilid die freie NH-Valenzschwingung einer Bande bei 3420 cm^{-1} zu. Wir führen daher die Absorption bei 3432 cm^{-1} im IR-Spektrum von 92 auf die NH-Schwingung der acylierten Aminogruppe zurück und ordnen die Bande bei 3377 cm^{-1} in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei 23a der NH-Valenzschwingung des Ringstickstoffs zu.

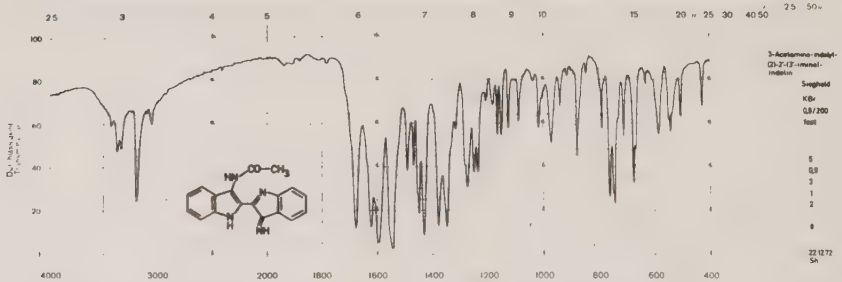


Abb. 42: IR-Spektrum des 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (92) in KBr.

107) A. Gierer, Z. Naturforschung 8 B, 654 (1953).

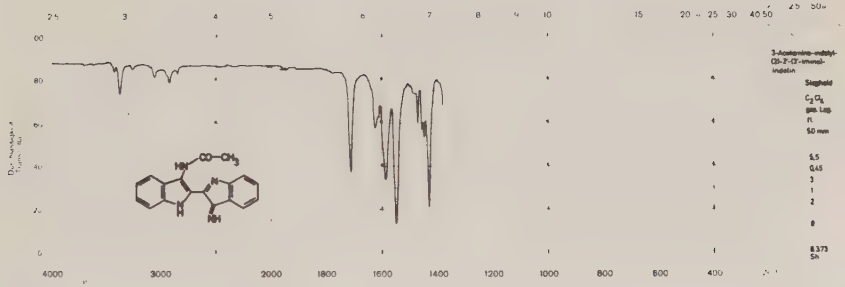


Abb. 43: IR-Spektrum des 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (92) in C_2Cl_4.

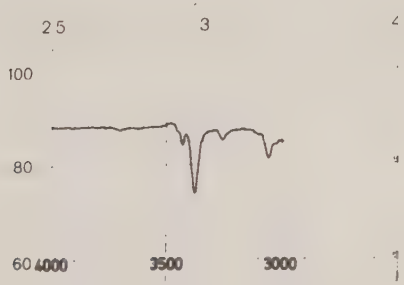


Abb. 44: Ausschnitt aus dem C_2Cl_4-Lösungsspektrum des 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (92).

Die UV/S-Spektren von 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (92) sind in Abb. 45 wiedergegeben. Sie gleichen in ihrem Kurvenverlauf sehr stark denen der nichtacylierten Substanz 23a.

Die Schwingungsstruktur, die in Cyclohexan deutlich auf beiden Seiten des Absorptionsmaximums bei 611 mμ (16370 cm^{-1}) ausgeprägt ist, nimmt mit zunehmender Lösungsmittelpolarität ab.

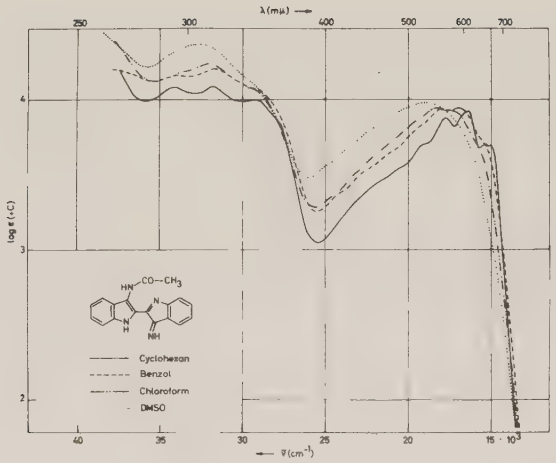


Abb. 45: UV/S-Spektrum des 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (92) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.

92 zeichnet sich ebenso wie 23a durch eine negative Solvatochromie aus, die jedoch bei dem acylierten Produkt ausgeprägter und schon mit dem bloßen Auge wahrnehmbar ist. So ist die Cyclohexan-Lösung von 92 blau gefärbt (λ_{max} = 611 mμ oder 16370 cm^{-1}) und die DMSO-Lösung rot (λ_{max} = 529 mμ oder 18900 cm^{-1}) (Abb. 45 und Tab. 29).

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß diese Absorptionsmaxima nicht den 0→0-Übergang wiedergeben, sondern von Übergängen in höhere Schwingungsniveaus des ersten angeregten Zustandes herrühren. Ein Intensitätswechsel einzelner Schwingungsbanden bei Änderung der Lösungsmittelpolarität ist dabei nicht auszuschließen und zeigt sich beispielsweise beim Wechsel vom Benzol zum Chloroform. In Benzol (wie auch in Cyclohexan) ist die Vorbande des Absorptionsmaximums bei 557 mμ (18280 cm^{-1}) (in Cyclohexan: 562 mμ oder 17790 cm^{-1}) von geringerer

Intensität als die Hauptabsorption bei 590 mμ (16950 cm^{-1}) (in Cyclohexan: 611 mμ oder 16370 cm^{-1}). In Chloroform tritt ein Intensitätswechsel auf, so daß die "Vorbande" bei 547 mμ (18280 cm^{-1}) jetzt die Maximalabsorption darstellt, während die "Hauptabsorption" bei 578 mμ (17300 cm^{-1}) von geringerer Intensität ist.

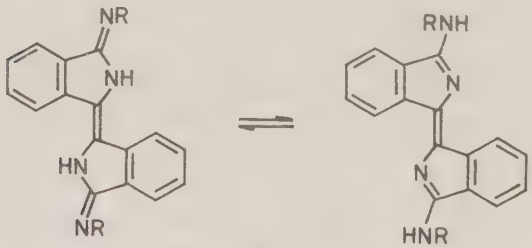
Solange der O→O-Übergang nicht genau bekannt ist, der allein vergleichbare Daten ermöglicht, müssen wir uns bei der Diskussion auf das Absorptionsmaximum der langwelligsten Bande beschränken.

LM \ 92	λ_{max} [83] [mμ]	λ_{max} [83] [cm^{-1}]	ε_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	f
C_6H_{12}	523 562 611 650 665	19120 17790 16370 15385 15040	—	4890	—
C_6H_6	557 590 658	17950 16950 15200	8790	5950	0,226
$CHCl_3$	547 578	18280 17300	8720	6230	0,234
DMSO	529	18900	9500	7380	0,303

Tab. 29: Lichtabsorptionsdaten von 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (92) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.

2.2.3. Indigo-dianilid

Nach Untersuchungen von J.A. Elvidge und J.H. Golden[108] an β-Isoindigo-diimid-Derivaten (93) ist die Lage des tautomeren Gleichgewichtes (A⇌B) von der Art des Substituenten R abhängig. Danach scheint bei Substanzen mit R = Alkyl (Me, Bu, CH_2-Ph) das tautomere Gleichgewicht auf der Seite der A-Form zu liegen, während für Substanzen mit R = Phenyl der B-Typ überwiegt. Eine Zuordnung erfolgte mit Hilfe von UV-Daten. B soll danach etwa 12 - 15 mμ langwelliger absorbieren als A.



A 93 B

Angaben über unsubstituiertes 93 fehlen. Sie finden sich auch nicht bei R.P. Smirnov, V.A. Gnedina und V.F. Borodkin[109].

Um zu sehen, ob auch bei 23⇌23a eine Verschiebung des Gleichgewichtes durch Substitution an den exocyclischen

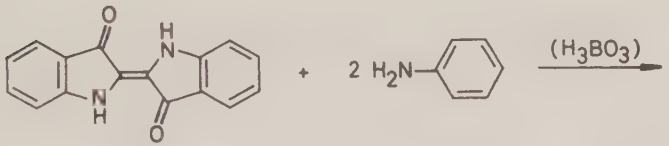
---

108) J.A. Elvidge und J.H. Golden, J. chem. Soc. (London) 1956, 4144.

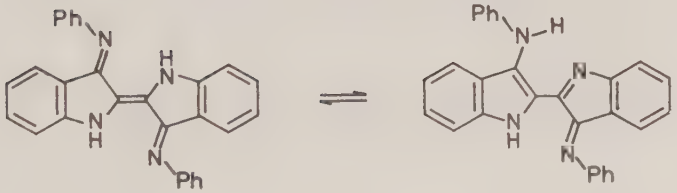
109) R.P. Smirnov, V.A. Gnedina u. V.F. Borodkin, Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol. 6, 1022 (1963); Chem. Abstr. 61, 3235 (1963).

Stickstoffatomen zu beobachten ist, haben wir versucht, Vertreter der einzelnen Substitutionstypen zu synthetisieren.

Indigo (1a) läßt sich durch Erhitzen mit Anilin und Borsäure als Katalysator zu einem Kondensationsprodukt umsetzen[110], dem entweder die Struktur 24 oder 94 zuzuschreiben ist.



1a

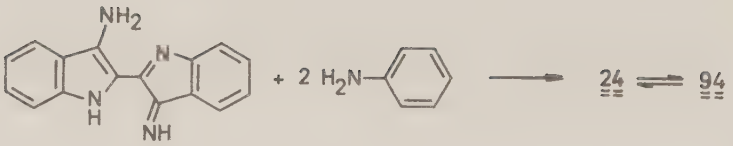


24 94

W. Madelung und O. Wilhelmi[106] konnten zeigen, daß sich 24 bzw. 94 auch aus 23a durch Umaminierung mit Anilin unter wesentlich milderen Reaktionsbedingungen bildet.

---

110) E. Grandmougin und E. Dessoulavy, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3636 (1909).



Das IR-Spektrum des Kondensationsproduktes (Abb. 46) zeigt im NH-Valenzschwingungsbereich eine Bande bei 3373 cm^{-1} und eine deutlich schwächere Absorption bei 3330 cm^{-1}. Die schlechte Löslichkeit der Substanz gestattet es nicht, durch Aufnahme von Lösungsspektren zu entscheiden, ob die schwache Absorption bei 3330 cm^{-1} einer Assoziatschwingung zugehört oder aber auf eine "echte" NH-Valenzschwingung zurückzuführen ist. Letzteres spräche für die Struktur 94.

Die Komplexität des Spektrums im allgemeinen und die Vielzahl der Absorptionsbanden zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} (1548, 1566, 1575 und 1591 cm^{-1}) im besonderen

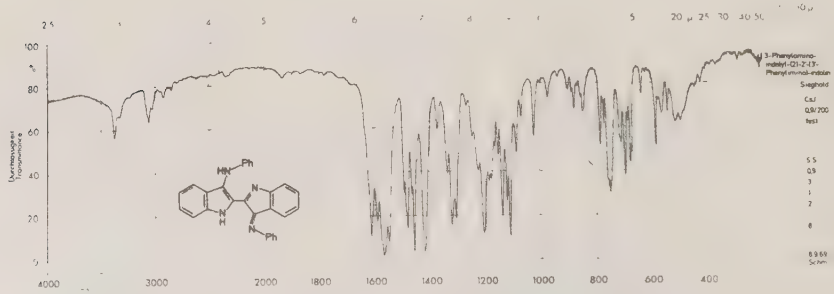
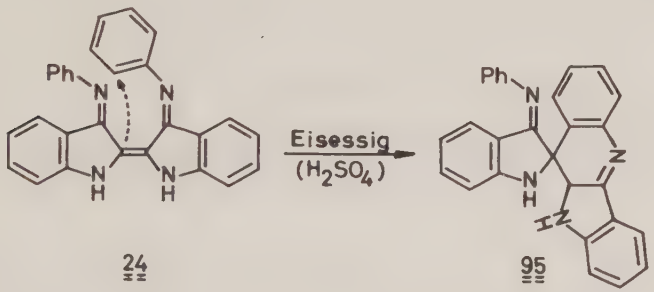


Abb. 46: IR-Spektrum des 3-(Phenylamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-(phenylimino))-indolins (94) in KBr.

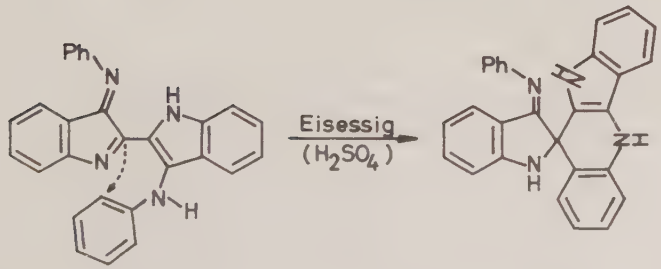
machen jedoch deutlich, daß das "Indigo-dianilid" in der unsymmetrischen Struktur 94 als 3-(Phenylamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-(phenylimino))-indolin vorliegt.

Weiterhin scheint die sehr starke Absorption um 1420 cm^{-1} für die unsymmetrischen tautomeren Formen charakteristisch zu sein, da diese Bande in den IR-Spektren von 23a, 92 und 94 zu finden ist.

Die Struktur 94 macht auch die von E. Grandmougin[111] beobachtete und von M. Häring[112] näher untersuchte Umlagerung von 24 zu einem Derivat des Chindolins (95) verständlicher.



24 95



94 95g

111) E. Grandmougin, Compt. Rend. Acad. Sci. 174, 1175 (1922).

112) M. Häring, Chimia 15, 555 (1961).

Während Häring den ersten Reaktionsschritt als elektrophilen Angriff der zentralen Doppelbindung in 24 (nach Protonierung mit H_2SO_4) auf die ortho-Stellung des einen Anilbenzolringes deutet, glauben wir, daß die Umlagerung durch einen elektrophilen Angriff der protonierten Ringiminogruppe in 94 auf die ortho-Stellung des Anilbenzolringes eingeleitet wird. 95 und 95a sind zueinander tautomer.

Für unsere Annahme sprechen auch die Erfahrungen beim Indigo (1a), nach denen eine Protonierung der symmetrischen Struktur 24 am Anilstickstoff und nicht an der zentralen Doppelbindung erfolgen sollte. Die Protonierung am Anilstickstoff in 24 würde aber zu einem anderen als bei der Umlagerung gefundenen Endprodukt führen.

Die UV/S-Spektren von 3-(Phenylamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-(phenylimino))-indolin (94) (Abb. 47) weisen einen ähnlichen Kurvenverlauf auf wie die von 23a und 92, mit einer breiten, stark strukturierten Bande im sichtbaren Spektralbereich.

Im Gegensatz zu den Elektronenspektren von 23a und 92 sind die von 94 aber durch einen, allerdings nur schwach ausgeprägten positiven Solvatochromieeffekt gekennzeichnet. So liegt das Absorptionsmaximum von 94 in Cyclohexan bei 588 mμ (17010 cm^{-1}) und in DMSO bei 601 mμ (16640 cm^{-1}).

Trotz Ausweitung des Mesomeriesystems um 12 π-Elektronen gegenüber 23a erfährt die langwelligste Absorptionsbande von 94 in Cyclohexan eine hypsochrome Verschiebung von 40 mμ. Die Ursache ist in einer sterisch bedingten nichtebenen Anordnung des Moleküls zu suchen, wobei insbesondere die beiden Phenylringe aus der Molekülebene herausgedreht sein werden.

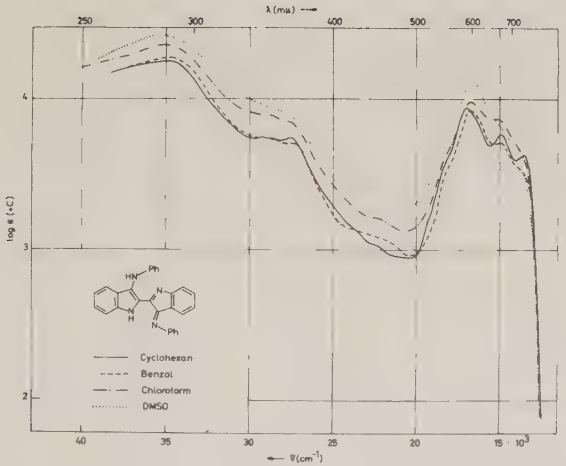


Abb. 47: UV/S-Spektrum von 3-(Phenylamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-(phenylimino))-indolin (94) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.

Da ein Phenylring einem Elektronendonator und der andere einem Elektronenakzeptor benachbart ist, sind für die beobachtete Hypsochromie zwei Erklärungen denkbar:

1. Beide Phenylringe sind um den gleichen Winkel aus der Molekülebene herausgedreht, wobei aber eine gewisse Mesomerie mit den benachbarten Stickstoffatomen noch gegeben ist. Die dadurch bedingte Donatorschwächung wirkt sich stärker auf das System aus als die in dem gleichen Maße erfolgte Erhöhung der Akzeptoreigenschaft.

2. Das Absorptionsverhalten wird durch eine Änderung der Donator- oder Akzeptorstärke gleich stark beeinflußt. Der dem Akzeptorstickstoff anhaftende Phenyl-

ring ist aber weitaus mehr aus der Molekülebene herausgedreht als der dem Donator-N-Atom benachbarte, so daß bevorzugt die Donatorschwächung wirksam wird.

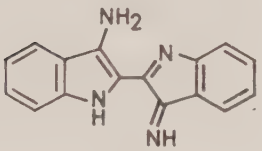
Eine abschließende Klärung dieser Frage ist erst durch eine Röntgenstrukturanalyse möglich.

94 / LM	λ_{max} [mμ]	λ_{max} [cm^{-1}]	ε_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	f
C_6H_{12}	588	17010	—	3620	—
	670	14925			
	739	13530			
C_6H_6	596	16780	—	3395	—
	674	14840			
	745	13425			
$CHCl_3$	578	16725	9520	4100	0,169
	675	14815			
DMSO	601	16640	13095	2920	0,165

Tab. 30: Lichtabsorptionsdaten von 3-(Phenylamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-(phenylimino))-indolin (94) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.

2.2.4. Versuche zur Synthese von Indigo-dialkylimiden

Nach den Erfahrungen bei 94 war anzunehmen, daß eine Umaminierung von 23a mit aliphatischen Aminen auch Erfolg haben sollte. Versuche mit Methylamin, Äthylamin und Benzylamin führten indeß nicht zu dem erwarteten Ergebnis. 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) zersetzt sich in Gegenwart der stark basischen aliphatischen Amine, und es konnten nach Abdampfen des Lösungsmittels nur ölige Harze isoliert werden.

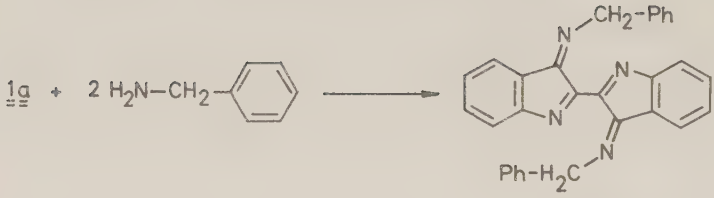


23a

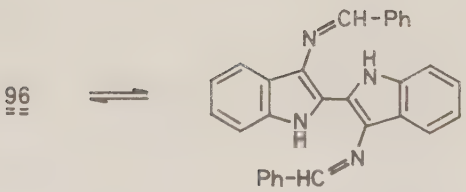
mit R = $-CH_3$
$-C_2H_5$
$-CH_2-Ph$

Die direkte Reaktion von Indigo (1a) mit Benzylamin analog der Vorschrift von E. Grandmougin und E. Dessoulavy[110] ergab schließlich ein Kondensationsprodukt, dessen Massenspektrum (Abb. 48) ein Molekulargewicht von 438 auswies. Die damit in Einklang stehende Dehydroform des Indigo-dibenzylimids (96) scheidet aufgrund der IR-Befunde aus, da das KBr-Spektrum (Abb. 49) eine NH-Valenzschwingungsfrequenz bei 3303 cm^{-1} ausweist.

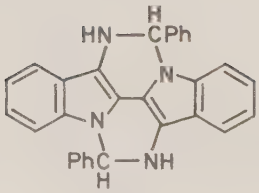
Sowohl die zu 96 tautomere Form 96a als auch die durch Kondensation der Ringstickstoffatome mit den Azomethingruppierungen in 96a gebildete Struktur 97 enthalten sekundäre Aminogruppen und sollten daher Anlaß zu einer NH-Valenzschwingungsbande geben.



96



96a



97

Das scheinbare Fehlen einer polaren Doppelbindung im KBr-Spektrum des Kondensationsproduktes - oberhalb von 1475 cm^{-1} zeigen sich lediglich schwache Absorptionen - deutet auf die Struktur 97. Dies spricht jedoch nicht eindeutig gegen 96a, denn die Intensität der C=N-

Absorption ist nach Fabian und Legrand[113] oft sehr gering.

Da auch das in Chloroform gemessene Absorptionsmaximum von 451 mμ (22170 cm^{-1}) (Abb. 50) nur mit der Struktur 96a, nicht aber mit 97 zu vereinbaren ist, glauben wir, daß das Kondensationsprodukt von Indigo (1a) und Benzylamin als Dibenzyliden-3.3'-diamino-2.2'-bis-indolyl (96a) anzusehen ist.

Ein Kernresonanzspektrum, das eine endgültige Klärung ermöglicht hätte, konnte, bedingt durch die Schwerlöslichkeit der Substanz, nicht aufgenommen werden.

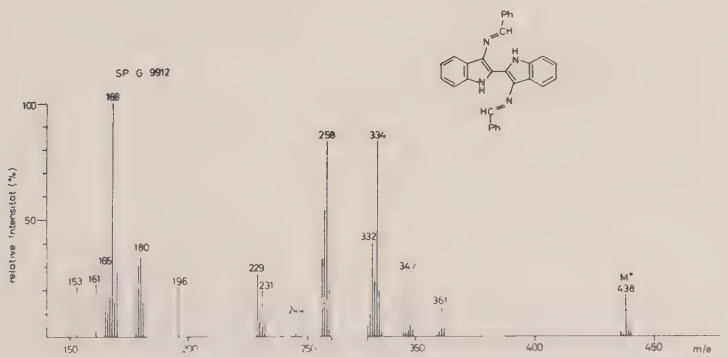


Abb. 48: Massenspektrum des Kondensationsprodukts von Indigo (1a) und Benzylamin.

113) L. Fabian und P. Legrand, Bull. Soc. Chim. France 1956, 1461.

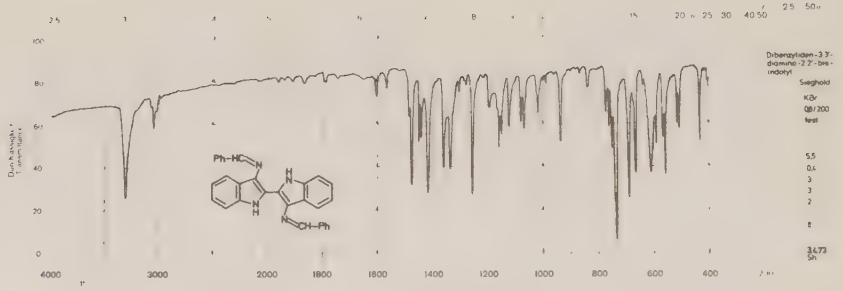


Abb. 49: IR-Spektrum des Kondensationsprodukts von Indigo (1a) und Benzylamin.

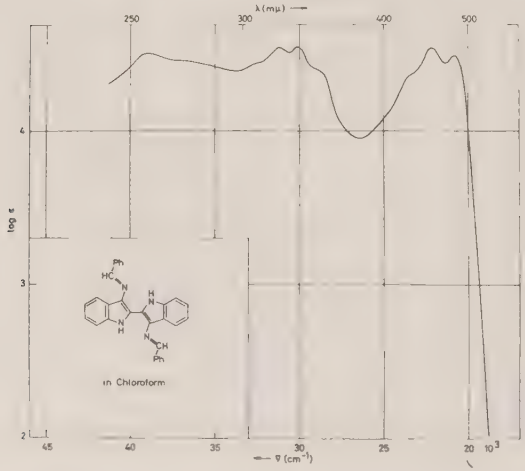
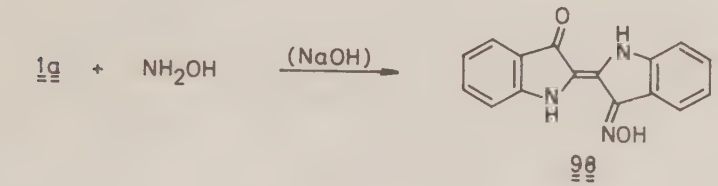


Abb. 50: UV/S-Spektrum des Kondensationsproduktes von Indigo (1a) und Benzylamin.

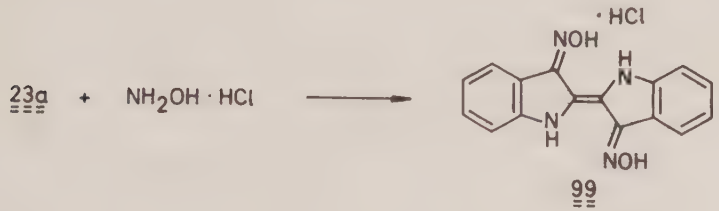
2.2.5. Indigo-dioxim

J. Thiele und R.H. Pickard[114] erhielten beim Erwärmen von Indigo (1a) mit alkalischer Hydroxylaminlösung unter Schutzgas Indigo-monoxim (98).



98

Eine Synthese für das Indigo-dioxim (25) beschreibt W. Madelung[29]. Ausgehend von "Indigo-diimid" (23a) konnte er 25 allerdings nur in Form des Hydrochlorids (99) bzw. eines Acetats isolieren, da 25 nach seinen Angaben sehr luft- und oxydationsempfindlich ist.



99

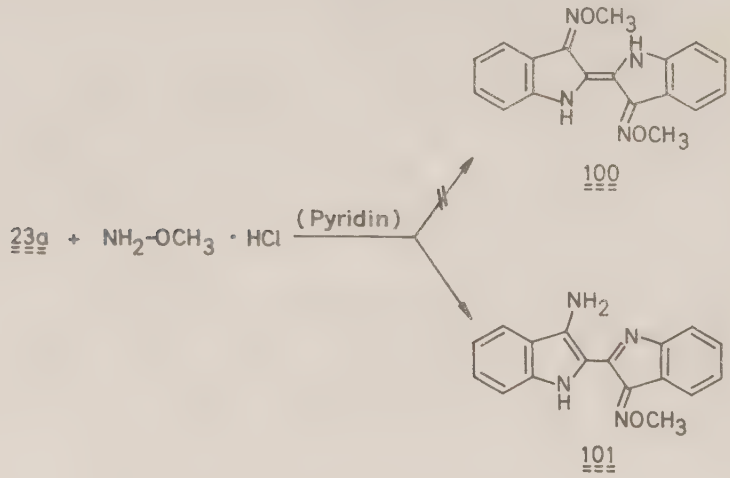
Wir haben daher 23a mit Methoxylaminhydrochlorid in Gegenwart von Pyridin umgesetzt. Auf diesem Weg gelang es, das Reaktionsprodukt säurefrei und durch nachfolgende Chromatographie auch rein zu erhalten.

Das Massenspektrum (Abb. 51) zeigt jedoch nicht das

---

114) J. Thiele u. R.H. Pickard, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1252 (1898).

nach den Angaben von Madelung erwartete Molgewicht der Struktur 100, sondern das von 101. Nach Abspaltung von OCH_3 (m/e: 259) treten bei 101 im weiteren Verlauf des Zerfalls die gleichen Bruchstücke auf wie bei 23a.



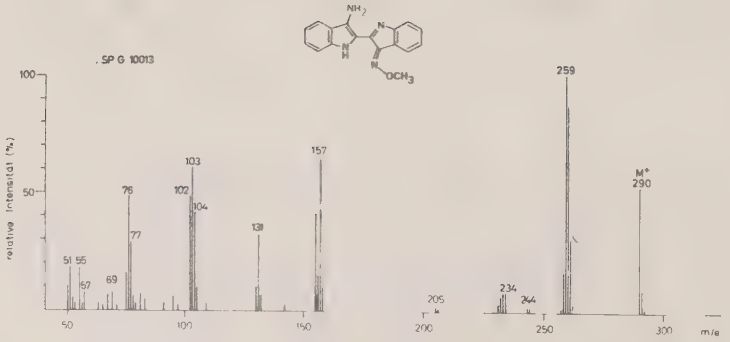
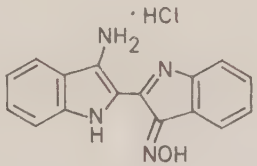


Abb. 51: Massenspektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolins (101).

Ein Versuch mit 23a und Hydroxylaminhydrochlorid unter exakter Einhaltung der von Madelung[29] angegebenen Reaktionsbedingungen führte ebenfalls nicht zu der symmetrischen Form 29, sondern zu 102, wie dem Massenspektrum (Abb. 109) entnommen werden kann.



102

Die Strukturen 101 und 102 verdienen auch Interesse, da sie als Vertreter der unsymmetrischen Farbstoffe 71 aufzufassen sind.

3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolin (101) enthält gegenüber 23a eine Methoximinogruppe anstelle einer Ketiminofunktion als Elektronenakzeptor. Diese enge Verwandtschaft zu 23a zeigt sich besonders im Schwingungsspektrum von 101 (Abb. 52 und 53).

Zwischen 1650 und 1000 cm^{-1} treten gegenüber dem IR-Spektrum von 23a zwei neue Banden bei 1457 und 1114 cm^{-1} auf. Erstere ist der symmetrischen Deformationsschwingung der O-CH_3-Gruppe zuzuschreiben, während letztere von der C-O-Valenzschwingung herrühren könnte. Die ebene Deformationsschwingung der Ketiminogruppe in 23a (1360 cm^{-1}) fehlt erwartungsgemäß im IR-Spektrum von 101.

Die charakteristischen Absorptionen des vinylogen Amidinsystems finden wir, verglichen mit 23a, nahezu lagekonstant bei

	101	23a
A'V I	1547 cm^{-1}	1552 cm^{-1}
A'V II	1598 cm^{-1}	1592 cm^{-1}
A'V III	1527 cm^{-1}	1527 cm^{-1}

Auch die weiteren Schwingungen, die wir in 23a dem vinylogen Amidinsystem zuschrieben, treten im IR-Spektrum von 101 bei etwa den gleichen Frequenzen auf.

	101	23a
ν_{C-NH_2} (?)	1418 cm^{-1}	1421 cm^{-1}
ν_{C-NH_2} (?)	1353 cm^{-1}	1354 cm^{-1}
δ_{as} (NH_2)	1252 cm^{-1}	1250 cm^{-1}
γ_{as} (NH_2)	1036 cm^{-1}	1044 cm^{-1}

Unterhalb 1000 cm^{-1} fehlt gegenüber 23a die nichtebene Deformationsschwingung der Ketiminogruppe (902 cm^{-1}), während die nichtebene Deformationsschwingung der primären Aminogruppe (γ_s (NH_2)) der Bande bei 958 cm^{-1}, möglicherweise auch der Absorption bei 879 cm^{-1} zukommen könnte.

Zuordnungsschwierigkeiten bereitet der X-H-Valenzbereich. Aufgrund der Struktur 101 erwartet man drei NH-Valenzfrequenzen. Im KBr-Spektrum, noch deutlicher im Lösungsspektrum, zeigen sich hingegen vier Banden.

Verglichen mit dem IR-Spektrum von 23a, könnte die im Lösungsspektrum von 101 bei 3304 cm^{-1} auftretende Absorption von der NH-Schwingung der Ringiminogruppe

herrühren. Die Banden bei 3390 bzw. 3470 cm^{-1} wären danach auf die symmetrische bzw. die antisymmetrische Valenzschwingung der primären Aminogruppe zurückzuführen. Ungeklärt bliebe aber der Ursprung der starken Absorption bei 3432 cm^{-1}.

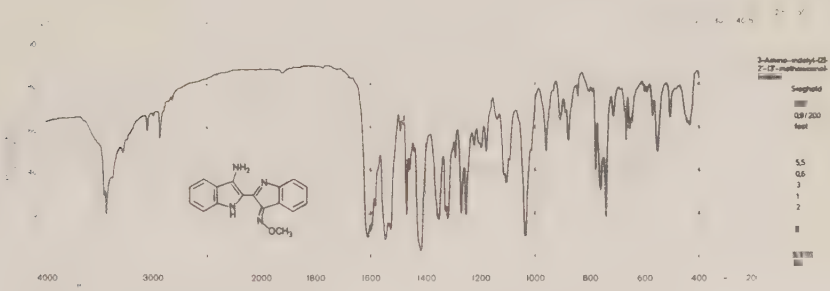


Abb. 52: IR-Spektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolins (101) in KBr.

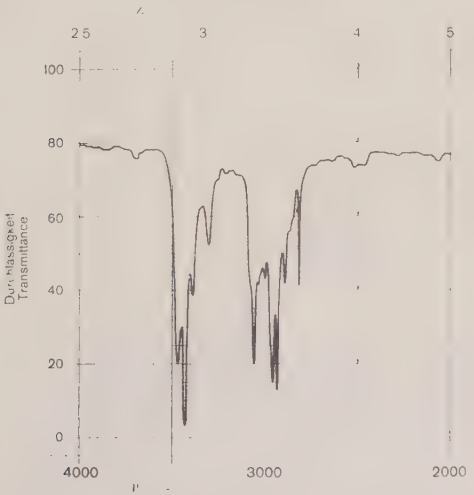


Abb. 53: X-H-Valenzbereich des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolins (101) in C_2Cl_4.

Wir hoffen, durch Deuterierungsversuche die Zuordnung in diesem Bereich klären zu können. Zweifel an der Struktur des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolins bestehen jedoch nicht, da sowohl das Massenspektrum als auch der Bereich 1650 - 400 cm^{-1} des Schwingungsspektrums eindeutig für 101 sprechen.

Die UV/S-Spektren des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'methoximino)-indolins (101) sind in Abb. 54 wiedergegeben. Erwartungsgemäß schließen sie sich in ihrem Kurvenverlauf sehr eng denen von 23a an.

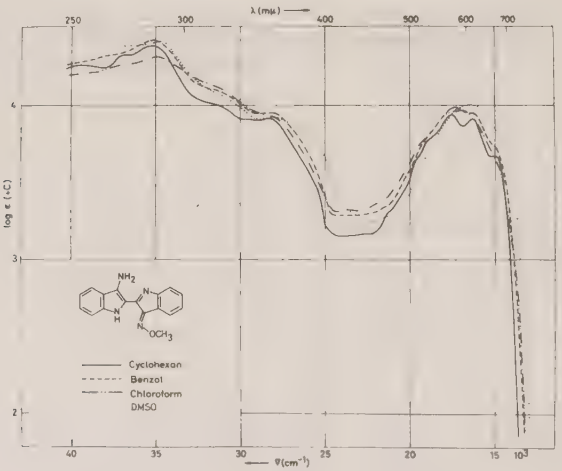


Abb. 54: UV/S-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolin (101) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.

In Cyclohexan-Lösung ist die Schwingungsstruktur der im sichtbaren Bereich liegenden Bande deutlich ausgeprägt. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wird die Bande

strukturloser und das Absorptionsmaximum flacher. Es scheint charakteristisch für die unsymmetrischen Farbstoffe (71) zu sein, daß der Extinktionskoeffizient der langwelligsten Bande weitaus geringer ist als der bei den symmetrischen Indigofarbstoffen (1).

101 / LM	λ_{max} [83] [mμ]	λ_{max} [83] [cm^{-1}]	ε_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	f
C_6H_{12}	510	19610	—	4835	—
	525	19050			
	569	17575			
	615	16260			
	670	14925			
C_6H_6	578	17300	9715	4760	0,200
	612	16340			
	670	14925			
$CHCl_3$	588	17000	9180	4780	0,190
DMSO	609	16420	10000	4665	0,202

Tab. 31: Lichtabsorptionsdaten des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolins (101) in Cyclohexan, Benzol, Chloroform und DMSO.

Wie aus Abb. 54 sowie Tab. 31 ersichtlich, ist 101 durch eine positive Solvatochromie ausgezeichnet, wenn als Vergleichswert das jeweilige Maximum mit der Maximalextinktion herangezogen wird. Geht man aber von dem

nächst langwelligeren Absorptionsmaximum der Bande aus, so findet man eine hypsochrome Verschiebung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität.

Aus diesen Ausführungen werden die Schwierigkeiten deutlich, die auftreten, wenn die genaue Lage des 0—0-Überganges nicht bekannt ist.

2.2.6. Thioindigo-diimid

Wie die vorangegangenen Ausführungen gezeigt haben, liegen Indigo-diimid (23) und Indigo-dianilid (24) in einer zu den Indigofarbstoffen tautomeren unsymmetrischen Form vor.

Um dennoch die Voraussagen der HMO-Rechnungen hinsichtlich der Ketiminogruppe prüfen zu können, galt es, die Tautomerisierungsmöglichkeit auszuschließen. Wir haben daher Thioindigo-diimid (114) und Thioindigo-dianilid (119) synthetisiert und deren Absorptionsspektren mit denen des Thioindigos (1c) verglichen.

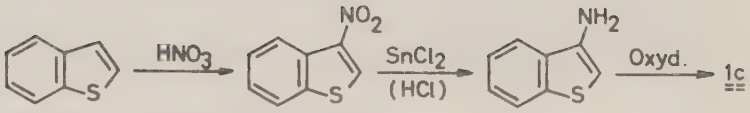
Ein solches Vorgehen ist durch orientierende HMO-Rechnungen gerechtfertigt, wonach das Absorptionsverhalten innerhalb der Reihe der heteroanalogen Carbonylindigos von einer Änderung des Elektronendonators unbeeinflußt bleibt.

Bei der Nitrierung von Benzo(b)thiophen (103) mit Salpetersäure in Eisessig[115] erhielten wir nach fraktionierter Kristallisation in gut 20%iger Ausbeute reines 3-Nitro-benzo(b)thiophen (104). Die Reduktion zum 3-Amino-benzo(b)thiophen (105) gelang mit Zinn(II)-chlorid in salzsaurer Lösung[116]. Beim Versuch, 105 wie 3-Aminoindol (47) oxydativ zu dimerisieren, trat ein Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl ein, und wir konnten lediglich Thioindigo (1c) isolieren.

---

115) D.E. Boswell, J.A. Brennan, P.S. Landis u. P.G. Rodewald, J. Heterocycl. Chem. 5, 69 (1968).

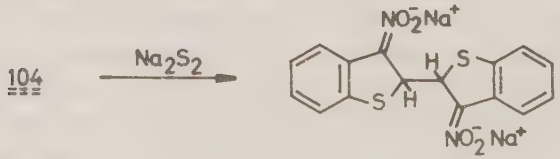
116) K. Fries und E. Hemmecke, Liebigs Ann. Chem. 470, 1 (1929).



103 104 105

Auf die Empfindlichkeit des 3-Amino-Benzo(b)thiophens (105) hatten schon P. Friedländer und A. Laske[117] hingewiesen, die 105 durch Ringschluß mit nachfolgender Decarboxylierung von o-Cyano-phenylthioglykolsäure erhielten.

Da Thioindigo-diimid (114) nicht durch einfache oxydative Dimerisierung zugänglich war, haben wir den Weg von K. Fries und E. Hemmecke eingeschlagen, die 3-Nitrobenzo(b)thiophen (104) im alkalischen Medium mit Natrium-disulfid umsetzten und eine aci-Dinitroverbindung (106) erhielten.



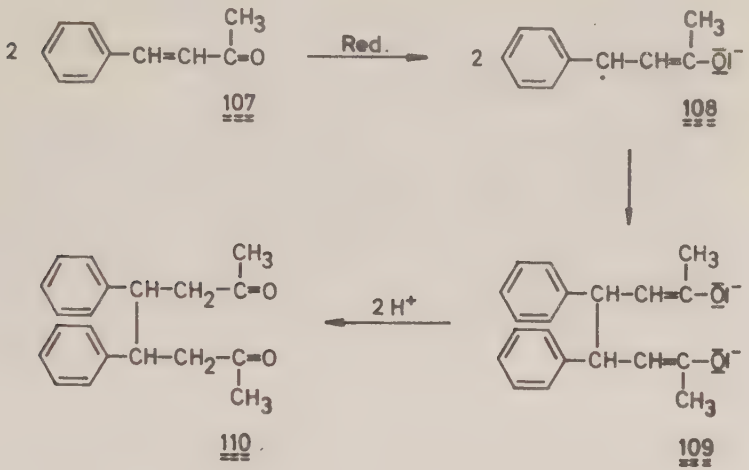
106

Der auf den ersten Blick ungewöhnlich erscheinende Reaktionsschritt 104 ⟶ 106 ist vergleichbar mit der Bildung gesättigter Diketone durch Reduktion ungesät-

---

117) P. Friedländer und A. Laske, Liebigs Ann. Chem. 351, 412 (1906).

tigter Ketone, wie am Beispiel des Benzylidenacetons (107) gezeigt werden kann[118,119].

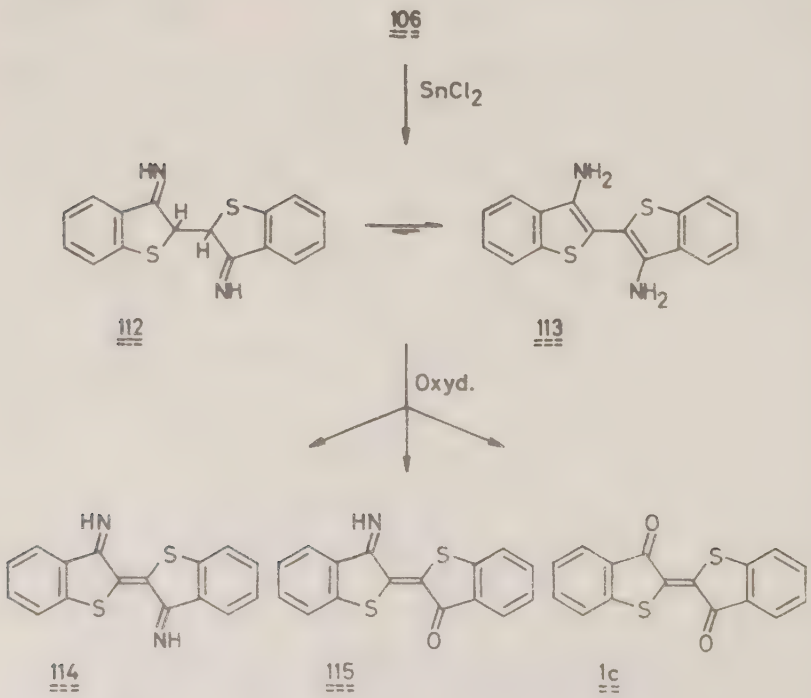


118) C. Harries und G. Eschenbach, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 380 (1896).

119) R. Pasternak, Helv. Chim. Acta 31, 753 (1948).

Die Leukostufe des Thioindigo-diimids (113) erhält man aus 106 durch Reduktion mit Zinn(II)chlorid in essigsaurer Lösung. Dabei ist anzunehmen, daß die Reduktion der Nitrogruppe bis zur Ketiminoform (112) abläuft mit nachfolgender Tautomerisierung zu 113.

Bei der Oxydation von 3.3'-Diamino-bis-benzo(b)thiophenyl-(2.2') (113) mit rotem Blutlaugensalz isolierten wir neben dem gewünschten Thioindigo-diimid (114) auch Thioindigo (1c) und Thioindigo-monimid (115), die durch Säulenchromatographie und fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnten.



In Abb. 56 - 58 sind die IR-Spektren von 1c, 114 und 115 wiedergegeben.

Im Schwingungsspektrum des Thioindigo-diimids (114) fehlt im Vergleich zu dem des Thioindigos (1c) erwartungsgemäß die Carbonylbande (1654 cm^{-1}). Die neu auftretende C=N-Frequenz kann nicht eindeutig zugeordnet werden, da in dem in Frage kommenden Bereich auch eine aromatische Ringschwingung absorbiert, so daß um 1600 cm^{-1} zwei Banden bei 1590 und 1577 cm^{-1} erscheinen. Dagegen bereitet das Auffinden der NH-Valenzfrequenz ($\nu_{=NH}$) bei 3234 cm^{-1} und der ebenen NH-Deformationsschwingung ($\delta_{=NH}$) bei 1350 cm^{-1} keinerlei Schwierigkeiten.

Die überraschende Bildung von Thioindigo-monimid (115) bei der Oxydation von 3.3'-Diamino-bis-benzo(b)thiophenyl-(2.2') (113) ist sowohl durch das Massenspektrum (Abb. 55) als auch durch das IR-Spektrum gesichert.

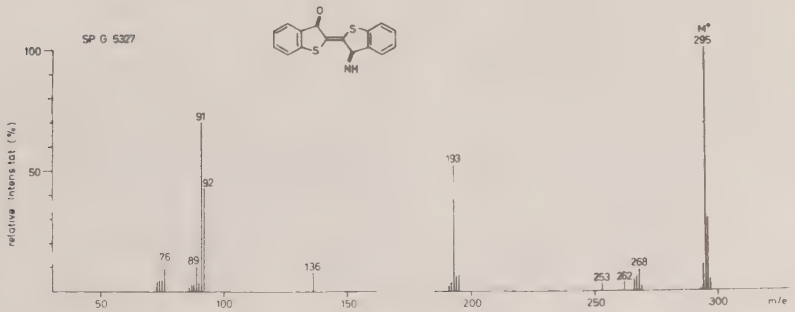


Abb. 55: Massenspektrum des Thioindigo-monimids (115).

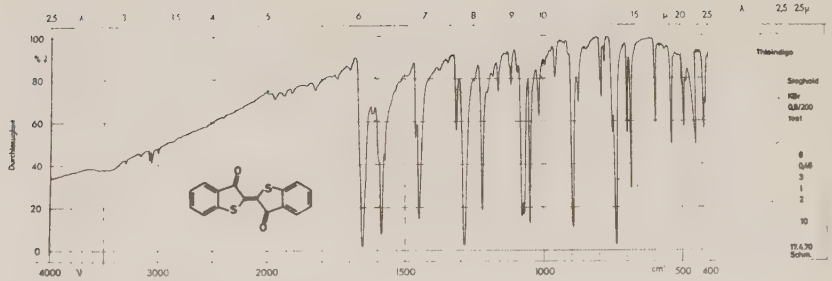


Abb. 56: IR-Spektrum des Thioindigos (1c) in KBr.

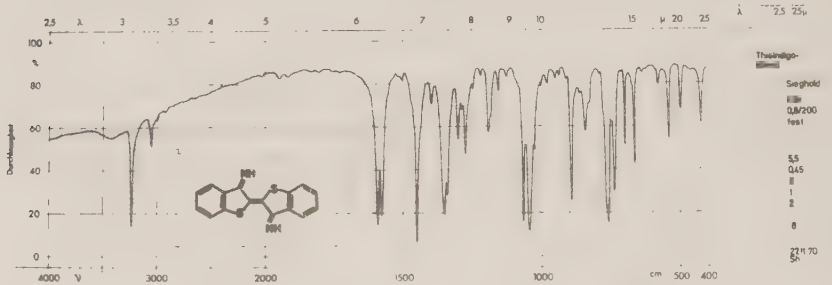


Abb. 57: IR-Spektrum des Thioindigo-diimids (114) in KBr.

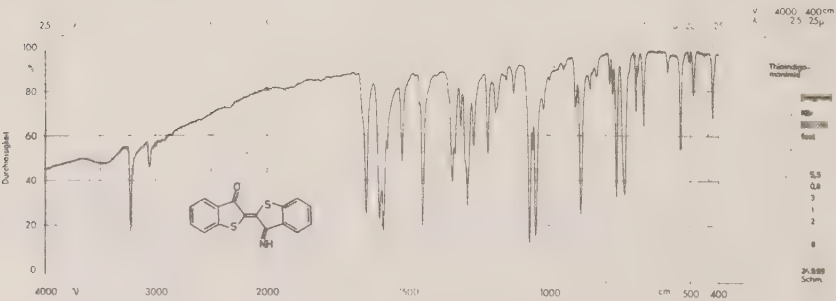


Abb. 58: IR-Spektrum des Thioindigo-monimids (115) in KBr.

Das IR-Spektrum von 115 läßt sich gewissermaßen als Superposition des Thioindigo- und des Thioindigo-diimid-Spektrums auffassen, denn es weist mit geringfügigen Frequenzverschiebungen alle Banden der beiden anderen Spektren auf. So erscheint die NH-Valenzschwingungsfrequenz bei 3227 cm^{-1}, die Carbonylabsorption bei 1648 cm^{-1}, die C=N-Valenzschwingungsfrequenz bzw. die aromatische Ringschwingung bei 1600 bzw. 1587 cm^{-1} (Zuordnung nicht gesichert) und die ebene NH-Deformationsschwingung bei 1343 cm^{-1}.

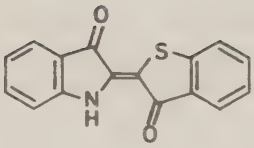
Ganz neu tritt eine Bande mittlerer Intensität bei 1520 cm^{-1} auf. Wir glauben, daß sie der C=C-Valenzschwingung der zentralen Doppelbindung zuzuschreiben ist. Bei den symmetrischen Indigofarbstoffen ist diese Schwingung IR-inaktiv. In 115 liegt eine geringfügige Störung der Zentrosymmetrie vor, so daß die ansonsten nur Ra-aktive Schwingung der zentralen Doppelbindung jetzt auch im IR-Spektrum Anlaß zu einer Absorption geben sollte. Die Frequenzlage stimmt genau mit der im Raman-Spektrum des Thioindigos (1c) gefundenen C=C-Valenzschwingung überein (1521 cm^{-1})[120].

Bei den unsymmetrischen Indigofarbstoffen 2-Indol-2-benzo(b)thiophen-indigo (116), 2-Indol-2-benzofuran-indigo (117) und 2-Indol-2-inden-indigo (118) wurde im fraglichen Frequenzbereich ebenfalls eine Bande geringer bis mittlerer Intensität bei 1560[31], 1580[31] bzw. 1630 cm^{-1} [121] beobachtet, die der C=C-Schwingung der zentralen Doppelbindung zukommen könnte.

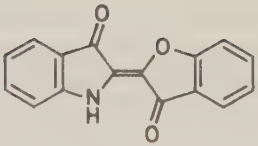
---

120) J. Brandmüller, Privatmitteilung.

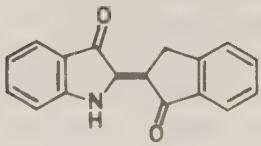
121) J. Kindler, Diplomarbeit, Göttingen 1970.



116



117



118

Sollte sich die getroffene Zuordnung als richtig herausstellen, dann wäre ein interessanter Tatbestand zu bemerken: je größer der Unterschied der beiden Ringheteroatome hinsichtlich ihrer Donatorstärke, desto höher liegt die Schwingungsfrequenz der zentralen C=C-Doppelbindung.

Das UV/S-Spektrum des Thioindigo-diimids (114) zeigt den typischen Kurvenverlauf eines Indigofarbstoffs (Abb. 59) mit drei Absorptionsmaxima bei 518 mμ (19305 cm^{-1}), 300 mμ (33330 cm^{-1}) und bei etwa 280 mμ (35715 cm^{-1}).

Die im sichtbaren Spektralbereich liegende Bande steigt auf der langwelligen Seite steil bis zum Absorptionsmaximum an und weist auf der kurzwelligen Flanke schwach ausgeprägte Schwingungsstruktur auf.

Gegenüber Thioindigo (1c) ist das in Chloroformlösung gemessene Absorptionsmaximum der langwelligsten Thioindigo-diimid-Bande um 29 mμ hypsochrom verschoben (vgl. auch Tab. 32).

Abb. 59: UV/S-Spektren des Thioindigo-diimids (114) und des Thioindigos (1c) in Chloroform.

	λ_{max} [mμ]	λ_{max} [cm^{-1}]	ε_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	f
114	518	19305	14420	2140	0,133
1c	547	18280	13530	2345	0,137

Tab. 32: Lichtabsorptionsdaten des Thioindigo-diimids (114) und des Thioindigos (1c) in Chloroform.

Die nur schwach ausgeprägte Solvatochromie des Thioindigo-diimids (114) ist aus Abb. 60 sowie Tab. 33 ersichtlich. 114 verhält sich demnach ähnlich wie Thioindigo (1c), dessen Absorptionsdaten[122] zum Vergleich in Tab. 33 mit aufgeführt sind.

LM	1c λ_{max}		Thioindigo-diimid (114) λ_{max}		ε_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	f
	[mμ]	[cm^{-1}]	[mμ]	[cm^{-1}]		[cm^{-1}]	
C_6H_6	545	18350	515	19420	——	——	——
$CHCl_3$	547	18335	518	19305	14420	2140	0,133
DMSO DMF	541	18485	514	19455	14645	2155	0,136

Tab. 33: Lichtabsorptionsdaten des Thioindigos (1c) und des Thioindigo-diimids (114) in Benzol, Chloroform und DMSO bzw. DMF.

Thioindigo-monimid (115) absorbiert in Chloroform nur geringfügig langwelliger (520 mμ oder 19230 cm^{-1}) als 114 (518 mμ oder 19305 cm^{-1}), aber um 27 mμ hypsochrom gegenüber Thioindigo (1c).

122) H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. 101, 1715 (1968).

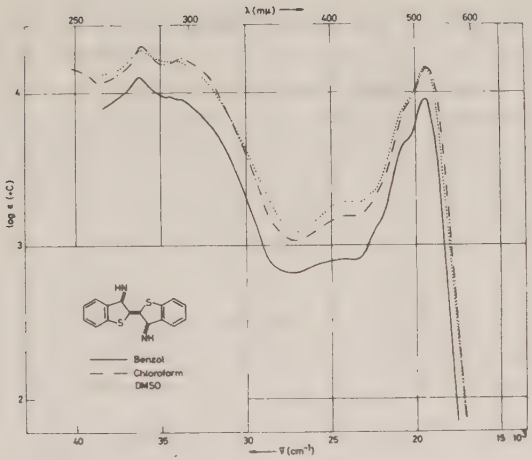


Abb. 60: UV/S-Spektrum des Thioindigo-diimids (114) in Benzol, Chloroform und DMSO.

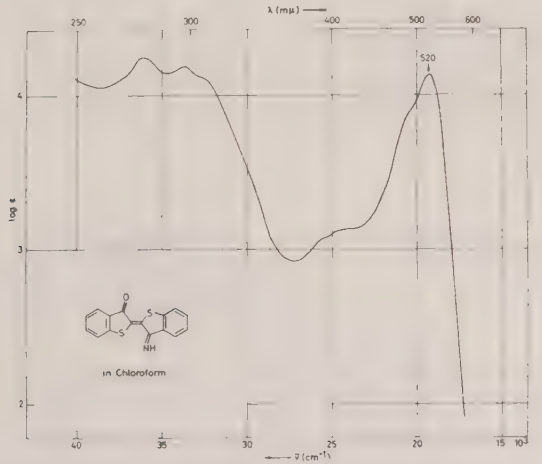
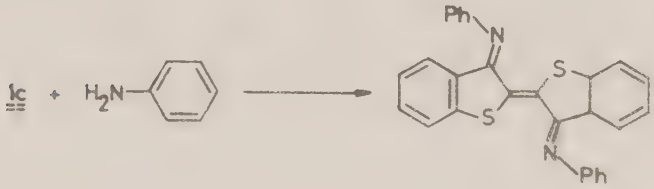


Abb. 61: UV/S-Spektrum des Thioindigo-monimids (115) in Chloroform.

2.2.7. Thioindigo-dianilid

Thioindigo-dianilid (119) erhielten wir durch Reaktion von Thioindigo (1c) mit Anilin in siedendem Xylol mit Borsäure als Katalysator. Dabei wurde das gebildete Reaktionswasser an einem Wasserabscheider abgetrennt und somit das Gleichgewicht in die gewünschte Richtung verschoben.



119

Das Schwingungsspektrum von 119 (Abb. 62) ist sehr bandenarm, bedingt durch das Symmetriezentrum der Substanz. Ähnlich wie beim Thioindigo-diimid (114) kann die CN-Valenzschwingung auch im IR-Spektrum des Thioindigo-dianilids (119) nicht eindeutig identifiziert werden, da sie in einem Bereich absorbiert, in dem

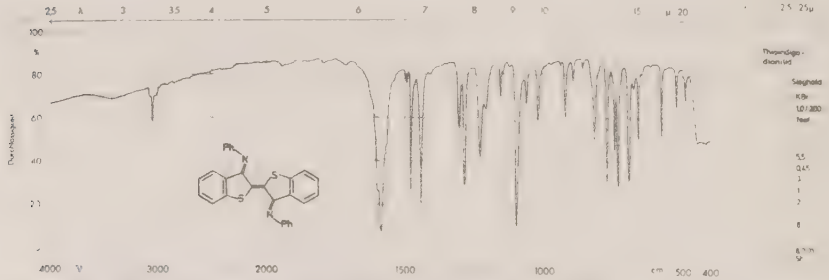


Abb. 62: IR-Spektrum des Thioindigo-dianilids (119) in KBr.

auch aromatische Ringschwingungsbanden auftreten. Um 1600 cm^{-1} beobachten wir daher zwei Banden bei 1595 und 1584 cm^{-1} sowie zwei schwach ausgeprägte Schultern bei 1570 und 1565 cm^{-1}.

Trotz Ausdehnung des π-Elektronensystems um 12 Elektronen ist die langwelligste Bande im UV/S-Spektrum von 119 gegenüber der des Thioindigo-diimids (114) geringfügig hypsochrom verschoben (in C_6H_6: 511 mμ gegenüber 515 mμ).

Dieser Befund deutet eine starke Verdrillung der Anilbenzolringe an, so daß diese an der Mesomerie des übrigen π-Elektronensystems nicht beteiligt sein können. Wahrscheinlich ist auch die C=N-Bindung von der Verdrillung etwas in Mitleidenschaft gezogen, so daß sich daraus die geringe hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Bande gegenüber der von 114 erklärt.

LM	λ_{max} [mμ]	λ_{max} [cm^{-1}]	ε_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	f
C_6H_6	511	19570	——	——	——
$CHCl_3$	507	19725	13600	2565	0,151
DMSO	509	19650	17045	2640	0,195

Tab. 34: Lichtabsorptionsdaten des Thioindigo-dianilids (119) in Benzol, Chloroform und DMSO.

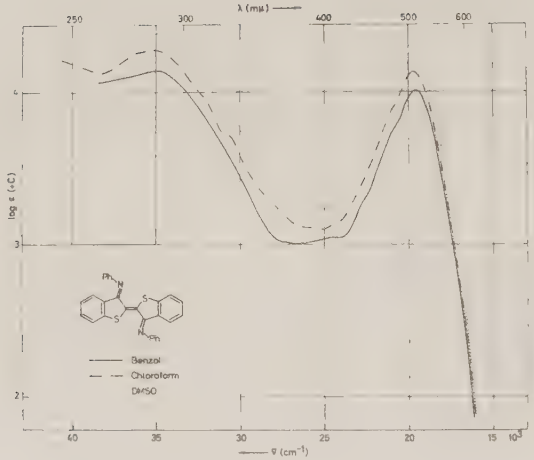


Abb. 63: UV/S-Spektrum des Thioindigo-dianilids (119) in Benzol, Chloroform und DMSO.

2.3. >C=S als Elektronenakzeptor im Indigo

2.3.1. Überlegungen zur Tautomerie

Es ist allgemein bekannt[90,91], daß das Gleichgewicht zwischen cyclischen Thioamiden (120) und der tautomeren Imidothiolform (121) auf der Seite der Thioamide (120) liegt.

120 121

Über vinyloge Thioamide konnten wir keine Angaben finden; es ist jedoch anzunehmen, daß sie sich genauso verhalten.

Weiterhin haben zahlreiche Autoren[123,124] festgestellt, daß γ-Dithione (122) leicht eine Valenztautomerisierung unter Bildung eines cyclischen Disulfids (123) eingehen.

122 123

A. Schönberg und E. Frese[124] beobachteten beim 1.2-Bis-thiobenzoyl-benzol (124) sogar eine Schwefelabscheidung unter Umlagerung zu einem Thiophenderivat (125).

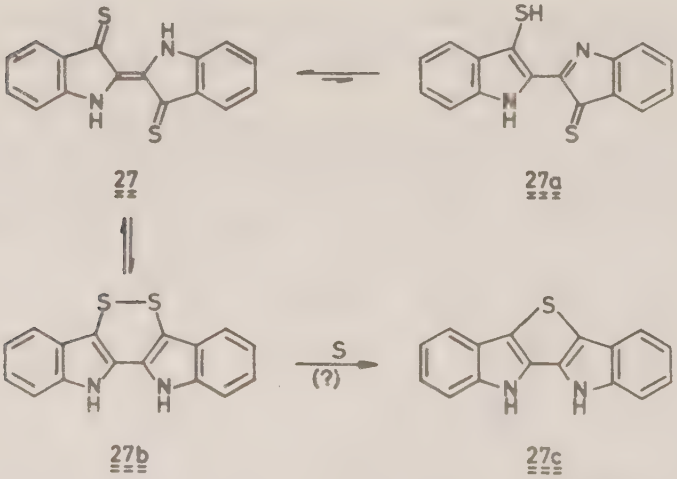
---

123) F. Bohlmann und K.-M. Kleine, Fortschr. chem. Forschung 6, 90 (1966).

124) A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. 101, 705 (1968).

124 125

Wegen dieser Befunde ist bei einer Synthese des 3.3'-Dithion-indigos sowohl die symmetrische Struktur 27 als auch die Disulfidform 27b, möglicherweise sogar das Thiophenderivat 27c zu erwarten. Die unsymmetrische Struktur 27a sollte hingegen nicht verwirklicht werden.



27 27a

27b 27c

Die Disulfidform 27b ist gegenüber 27 immer dann begünstigt, wenn im Verlauf der Synthese entweder die beiden Schwefelatome cis-ständig zueinander angeordnet sind oder aber die Leukostufe auftritt.

2.3.2. Versuche zur Synthese des 3.3'-Dithion-indigos

Schwefelung mit Phosphorpentasulfid

Ausgehend von den vorherigen Tautomerieüberlegungen haben wir zunächst versucht, 27 direkt aus Indigo (1a) zu gewinnen. Der Austausch des Sauerstoffs in Säureamiden durch Schwefel ist ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von Thioamiden. Als Schwefelungsmittel eignen sich eine Reihe von Substanzen[125, 126]. Unter ihnen hat sich das Phosphorpentasulfid als besonders wirksames Reagens erwiesen.

Bei der Umsetzung von Indigo (1a) mit Phosphorpentasulfid in siedendem Pyridin konnten wir jedoch trotz Variation der Reaktionszeit nur Ausgangsprodukt isolieren. Versuche, durch Verwendung von trockenem Tetralin als Lösungsmittel die Reaktionstemperatur zu erhöhen, blieben ebenfalls ohne Erfolg.

Die geringe Löslichkeit des Indigos (1a) und das nur wenig ausgeprägte Carbonylverhalten (es sind kaum Carbonylreaktionen bekannt) müssen als Ursache für das Ausbleiben der Reaktion angesehen werden.

Die Lage der Carbonylfrequenz im IR-Spektrum des Dehydroindigos (126) ($\nu_{C=O}$: 1724 cm^{-1}) deutet an, daß bei dieser Verbindung eine Carbonylreaktion eher zu erwarten ist als beim Indigo (1a) ($\nu_{C=O}$: 1627 cm^{-1}).

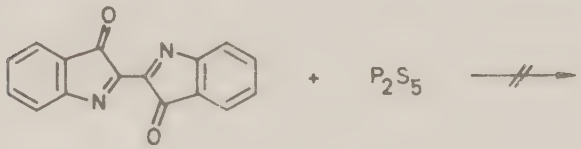
Wir haben daher auch 130 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen - Variation des Lösungsmittels und der Reak-

---

125) P. Chabrier u. S.H. Renard, Bull. Soc. Chim. France 1949, 272.

126) R.N. Hurd u. G. De La Mater, Chem. Rev. 61, 45 (1961).

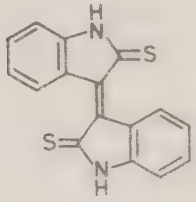
tionszeit - mit Phosphorpentasulfid umgesetzt. In allen Fällen wurde jedoch neben geringen Mengen Indigo (1a) die Ausgangsverbindung zurückgewonnen. Die Bildung von 1a ist auf unvollständigen Feuchtigkeitsausschluß zurückzuführen.



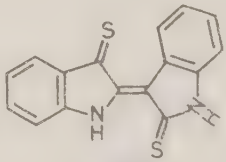
126

Indol als Ausgangsprodukt

L. Raffa[127] erhielt bei 48stündigem Erhitzen (190 - 200°C) von Indol (45) mit drei Äquivalenten Schwefel in einem geschlossenen Rohr ein grünes Produkt, für das sie die Strukturen 27, 127 und 128 in Betracht zog.



127

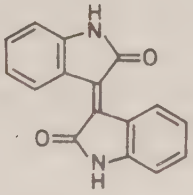


128

127) L. Raffa, Gazz. chim ital. 72, 549 (1942).

W. Carpenter, M.S. Grant und H.R. Snyder[128] konnten später zeigen, daß bei der Reaktion von Indol und Schwefel eine C-C-Verknüpfung immer nur in 3-Stellung erfolgt, so daß das von L. Raffa erhaltene Produkt als 2.2'-Dithionisoindigo (127) anzusehen ist.

Die tiefe Farbe von 127 im Vergleich zu der des Isoindigos (129) kann als Hinweis für die Richtigkeit der in Abschnitt 2.1. aufgestellten HMO-Prognosen gelten, nach denen C=S ein stärkerer Elektronenakzeptor sein sollte als C=O.



129

Der letzte Reaktionsschritt vieler Indigosynthesen besteht in der oxydativen Dimerisierung des vorher gebildeten Indoxyls. Es lag daher nahe, zu prüfen, ob auch 3.3'-Dithion-indigo (27) über das Schwefelanalogon des Indoxyls, das 3-Thion-indolin (132), zugänglich ist.

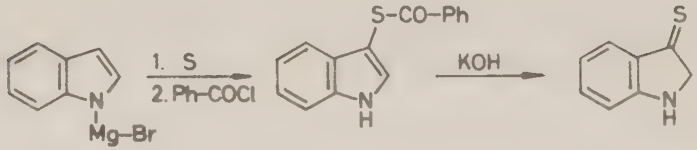
132 ist erstmals von B. Oddo und Q. Mingoia[129] beschrieben worden. Ausgehend von der Indol-Grignardverbindung 130 erhielten sie durch Reaktion mit Schwefel und

---

128) W. Carpenter, M.S. Grant und H.R. Snyder, J. Amer. chem. Soc. 82, 2739 (1960).

129) B. Oddo und Q. Mingoia, Gazz. chim. ital. 62, 299 (1932).

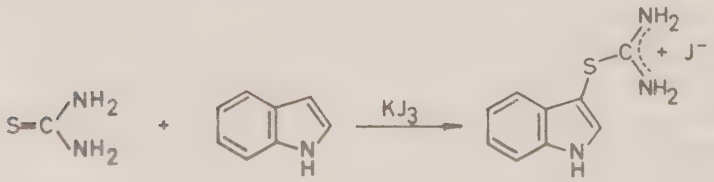
Benzoylierung 3-(S-benzoyl)-indol (131). Die alkalische Hydrolyse führe zum 3-Thion-indolin (132).



130 131 132

Die Angaben Oddos sind durch neuere Untersuchungen[130,131] widerlegt. G.P. Marchesa und E. Panzeri[130] konnten nachweisen, daß sich bei der Reaktion von 130 mit Schwefel und Benzoylchlorid 3-Benzoylindol und nicht 131 bildet, und schließlich gelang es R.L.N. Harris[131], 132 auf einem anderen Reaktionsweg zu synthetisieren. Wir haben diese Synthese nachvollzogen.

Thioharnstoff (133) wird in Gegenwart von Indol (45) mit Kaliumtrijodid oxydiert. Dabei bildet sich S-(3-indolyl)-thiuroniumjodid (134).



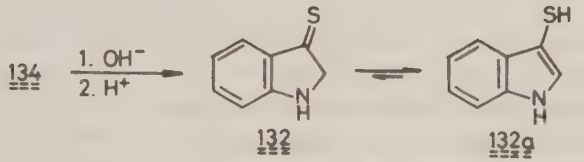
133 45 134

---

130) G.P. Marchesa und E. Panzeri, Chimica e Industria 51, 41 (1969).

131) R.L.N. Harris, Tetrahedron Letters (1959), 4465.

134 läßt sich alkalisch leicht verseifen. Bei nachfolgendem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure entsteht 132 bzw. die tautomere Form 3-Mercaptoindol (132a), wie dem Kernresonanzspektrum (Abb. 64) zu entnehmen ist, das keinerlei Anzeichen für Methylenprotonen aufweist.



132 132a

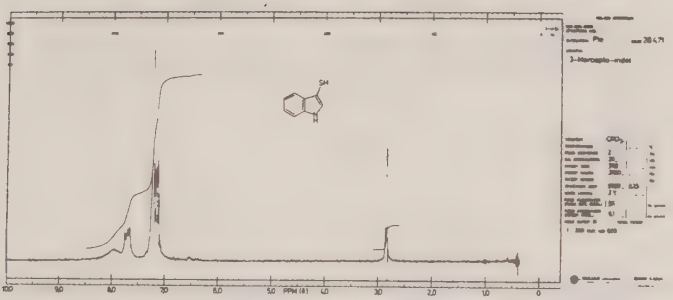
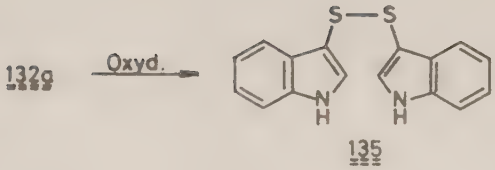


Abb. 64: NMR-Spektrum des 3-Mercaptoindols (132a).

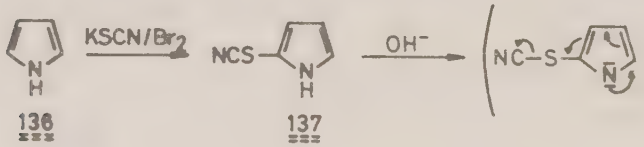
Da 3-Thion-indolin in der tautomeren Form 132a vorliegt, waren die Aussichten, daraus durch Oxydation 3.3'-Dithion-indigo (27) zu gewinnen, sehr gering.

Diese Befürchtungen wurden durch die Ergebnisse der Oxydationsversuche bestätigt. Sowohl im sauren als auch im neutralen oder basischen Medium führten alle Oxydationsreaktionen nur zum 3.3'-Diindolyl-disulfid (135).



135

Interesse verdiente auch die Reaktion, die H. Geiger[132] bei der Einwirkung von Basen auf 2-Rhodanopyrrol (137) beobachtete. Unter Cyanidabspaltung und spontaner Dimerisierung erhielt er aus 137 5.5'-Dithion-pyrrol-β-isoindigo (138).



136 137

138

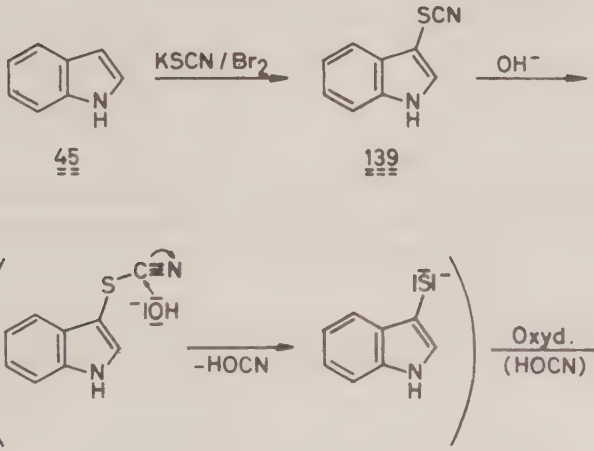
Da Indol (45) in 3-Stellung mit elektrophilen Agenzien reagiert, war zu vermuten, daß 3.3'-Dithion-indigo (27) auf dem vorstehend gezeigten Reaktionsweg zu synthetisieren sei.

---

132) H. Geiger, Diplomarbeit, Stuttgart 1958.

45 ließ sich erwartungsgemäß mit Kaliumrhodanid und Brom bei -70° zu 3-Rhodanoindol (139) umsetzen. Die Reaktion mit Natronlauge nahm jedoch einen anderen Verlauf als bei 137. Als Endprodukt wurde wiederum 3.3'-Diindolyl-disulfid (135) isoliert. Dieser Tatbestand macht den folgenden Reaktionsmechanismus wahrscheinlich:

Die zugesetzte Base spaltet nicht das Proton des Indolstickstoffs ab, sondern reagiert mit dem Kohlenstoff der Rhodanogruppe. Unter Eliminierung von Cyansäure bildet sich das Natriumsalz des 3-Mercaptoindols, das sofort von der gebildeten Cyansäure zu 3.3'-Diindolyldisulfid (135) oxydiert wird.

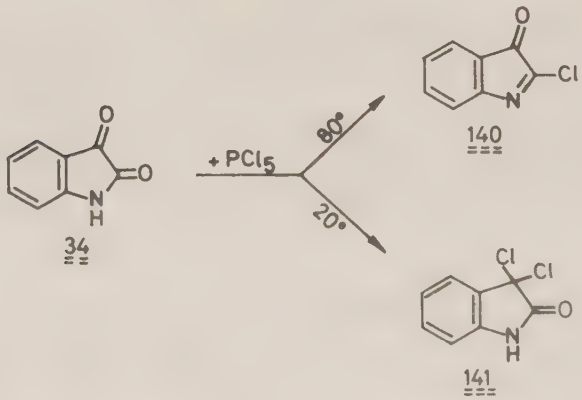


45 139 135

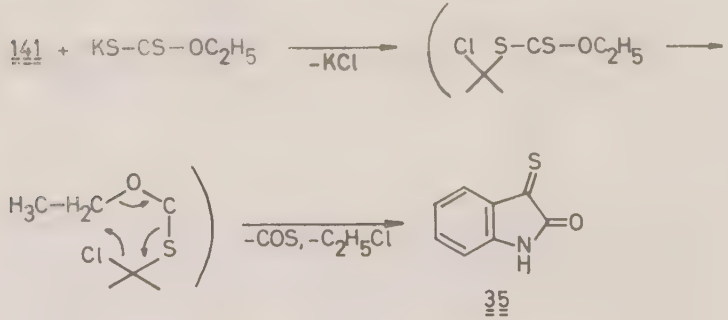
Auch bei der Einwirkung anderer Basen auf 3-Rhodanoindol (139) erhielten wir stets 135. Das Disulfid 135 bildet sich sogar bei der Chromatographie von 139 an einer basischen Aluminiumoxid-Säule.

Isatin als Ausgangsprodukt

Isatin (34) reagiert mit Phosphorpentachlorid in trockenem Benzol - je nach der Höhe der Reaktionstemperatur - entweder zu Isatin-2-chlorid (140)[133] oder zu 3.3-Dichloroxindol (141)[134].



Das geminale Dichlorid 141 ist sehr reaktionsfähig und ließ sich mit Kaliumxanthogenat in Dimethylformamid als Lösungsmittel zu 3-Thionisatin (35) umsetzen[124].

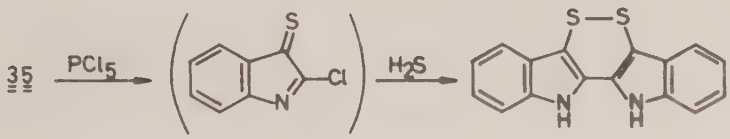


133) A. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 456 (1879).

134) A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1221, 1254 (1921).

35 wurde dann mit Phosphorpentachlorid in Benzol erwärmt und in die Reaktionslösung trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet[135], um das intermediär gebildete 3-Thionisatin-2-chlorid (142) reduktiv zum gewünschten Indigofarbstoff zu dimerisieren.

Nach dem Aufarbeiten haben wir ein okerfarbenes Produkt isoliert, dem aufgrund des IR-Spektrums die Struktur 27b zukommen könnte.



27b

Dieser Strukturvorschlag muß zur Zeit noch mit Vorbehalt angesehen werden, da es bisher nicht gelang, das Reaktionsprodukt zu reinigen.

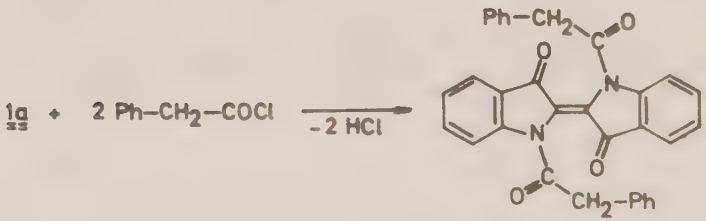
---

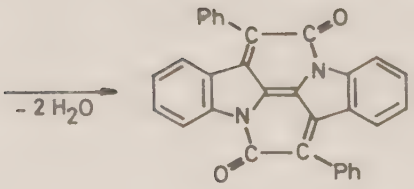
135) P. Friedländer, S. Bruckner und G. Deutsch, Liebigs Ann. Chem. 388, 23, 39 (1912).

2.4. $\geq C=CR_2$ als Elektronenakzeptor im Indigo

2.4.1. "Ciba Lackrot B"

Bei der Reaktion von Indigo (1a) mit Phenylessigsäurechlorid tritt neben der Acylierung eine Kondensation der Ketogruppen von 1a mit den zweifach aktivierten Methylengruppen des Acylrestes ein[136, 137]. Der dabei gewonnene Farbstoff (143) enthält eine C=C-Gruppierung als Elektronenakzeptor.





143

143 zeichnet sich gegenüber 1a durch eine starke Hypsochromie aus (Tab. 35). Der Hauptgrund dieser ausgeprägten

136) G. Engi, Z. angew. Chem. 27, 146 (1914).

137) Th. Posner und W. Komper, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1311 (1924).

kurzwelligen Verschiebung des Absorptionsmaximums ist sicherlich in der durch Acylierung bedingten Schwächung der Donatorfunktion zu suchen. So ist das in Chloroform-Lösung gemessene Absorptionsmaximum von 1$\underline{\underline{4}}$3 (Abb. 65) vergleichbar mit dem des N.N'-Diacetylindigos (9$\underline{\underline{1}}$).

		λ_{max} [mμ]	λ_{max} [cm^{-1}]
1$\underline{\underline{a}}$	($CHCl_3$)	604	16550
1$\underline{\underline{4}}$3	($CHCl_3$)	537	18620
9$\underline{\underline{1}}$	($C_2H_2Cl_4$)	562	17795

Tab. 35: Die langwelligste Absorptionsbande im Indigo (1$\underline{\underline{a}}$), "Ciba Lackrot B" (1$\underline{\underline{4}}$3) und N.N'-Diacetylindigo (9$\underline{\underline{1}}$).

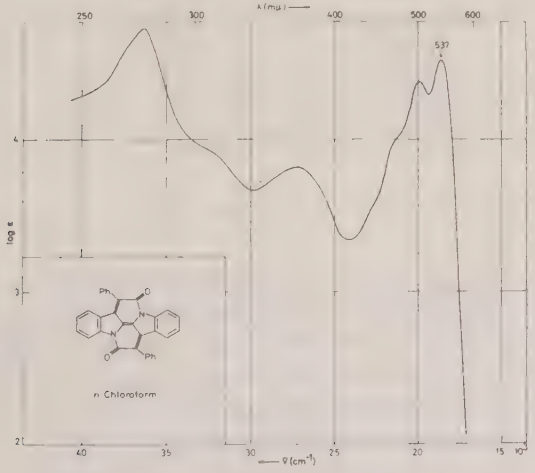


Abb. 65: UV/S-Spektrum des "Ciba Lackrot" (1$\underline{\underline{4}}$3) in Chloroform.

Da die Carbonylgruppe in $\underline{\underline{\underline{143}}}$ sowohl auf den Elektronendonator als auch auf den Elektronenakzeptor einwirkt - sie steht in Konjugation zu der C=C-Gruppierung -, ist eine eindeutige Aussage über das Akzeptorverhalten der C=C-Gruppe anhand von $\underline{\underline{\underline{143}}}$ nicht möglich.

Die Konjugation der Carbonylgruppe mit dem C=C-Akzeptor zeigt sich deutlich im IR-Spektrum des "Ciba Lackrot" (Abb. 66). Während im allgemeinen die Amid I-Bande sowohl bei tertiären Amiden als auch bei Lactamen, die durch eine Phenylgruppe am Stickstoff substituiert sind, als starke Absorption zwischen 1670 - 1690 cm^{-1} zu erkennen ist, tritt die entsprechende Schwingung im "Ciba Lackrot" bei 1630 cm^{-1} auf.

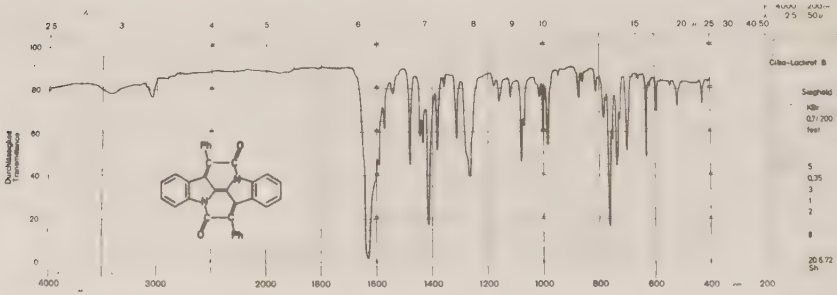


Abb. 66: IR-Spektrum des "Ciba Lackrot" ($\underline{\underline{\underline{143}}}$) in KBr.

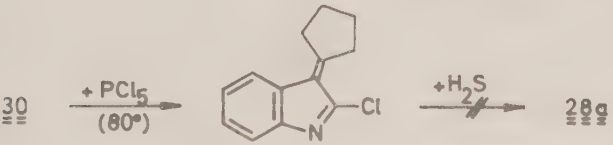
Es galt daher, die Carbonylfunktion in $\underline{\underline{\underline{143}}}$ zu beseitigen, da dann die "äußere" Verbindung von Donator und Akzeptor unterbrochen war. Wir haben dazu versucht, den roten Farbstoff $\underline{\underline{\underline{143}}}$ mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran im Extraktionsverfahren zu reduzieren. Wegen der Schwerlöslichkeit von $\underline{\underline{\underline{143}}}$ konnten jedoch keine positiven Ergebnisse gewonnen werden.

2.4.2. Cyclopentyliden-oxindol-(3) als Ausgangssubstanz

Es war naheliegend, die Synthese eines Indigofarbstoffs mit C=C-Akzeptoren auch von einem entsprechenden Isatinderivat ausgehend in Angriff zu nehmen. Oxindol (144) ließ sich in Gegenwart von Piperidin mit Cyclopentanon zum Cyclopentyliden-oxindol-(3) (30) kondensieren.

144 30

Wir haben dann versucht, 30 nach dem schon oft zitierten Verfahren[135] über das Isatinchlorid 145 mit Schwefelwasserstoff zu dem Indigofarbstoff 28a zu dimerisieren.



30 145 28a

Nach kurzem Erwärmen von 30 mit Phosphorpentachlorid in Benzol erfolgte jedoch unter starker Gasentwicklung eine Polymerisation. Diese Reaktion findet ihre Erklärung entweder in der Aza-fulvenstruktur[138] von 145 oder aber in der Struktur 145a, die als substituiertes

138) K. Hafner und K. Pfeiffer, Tetrahedron Letters 40, 4311 (1968).

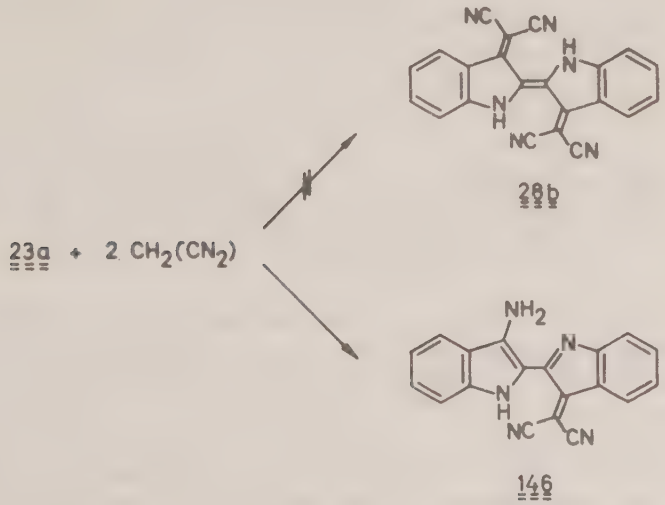
Chlorbutadien aufgefaßt werden kann. 145a ist zu 145 tautomer.

145 145a

2.4.3. Kondensationen mit Malonsäuredinitril

Nach den bisherigen Erfahrungen war wegen der nur schwach ausgeprägten Carbonylaktivität des Indigos (1a) sowie der Schwerlöslichkeit dieser Substanz eine Knoevenagel-Reaktion mit Malonsäuredinitril wenig erfolgversprechend. Wir konnten bei der Reaktion in Xylol dann auch keine Wasserabspaltung beobachten.

Nach A.A. Goldberg und W. Kelly[139] lassen sich auch Amidine mit CH-aciden Verbindungen kondensieren. Wir haben daher 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) mit Malonsäuredinitril in Äthanol umgesetzt und eine blaugrüne Substanz isoliert. Diesem Farbstoff kommt nicht die erwartete Struktur 28b, sondern 146 zu, wie sowohl durch das Massenspektrum (Abb. 67) als auch



139) A.A. Goldberg und W. Kelly, J. chem. Soc. (London) 1947, 1375.

durch das Schwingungsspektrum (Abb. 68) gezeigt werden kann.

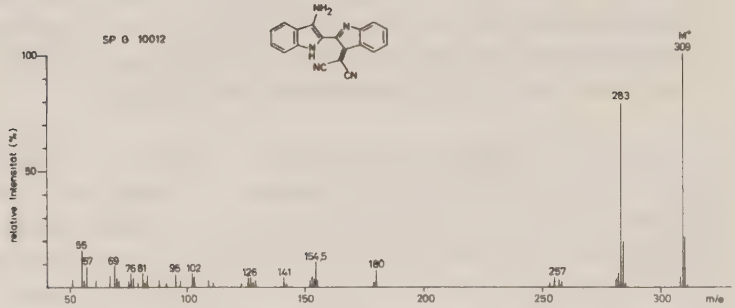


Abb. 67: Massenspektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolins (146).

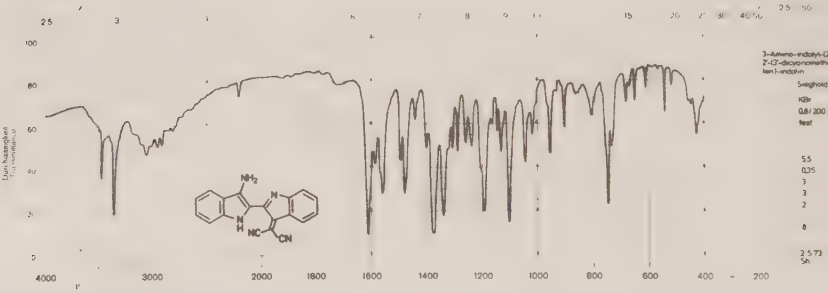


Abb. 68: IR-Spektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolins (146) in KBr.

Im IR-Spektrum erkennen wir die antisymmetrische und die symmetrische NH_2-Valenzschwingung bei 3472 und 3358 cm^{-1}. Die NH-Valenzschwingung des Ringiminostickstoffs gibt infolge starker Assoziation mit einer Nitrilgruppe Anlaß zu einer breiten, strukturierten Bande

um 3100 cm^{-1}.

Die C≡N-Valenzschwingung zeigt sich als schwache Absorption bei 2212 cm^{-1}. Es kann angenommen werden, daß die Nachbarschaft der Amino- und Iminogruppen nach W.M. Skinner[140] und P. Sensi[141] eine Polarisationshemmung der Nitrilgruppen hervorruft, wodurch die starke Intensitätsverminderung der C≡N-Absorption zu erklären ist[142].

Im Vergleich zu dem IR-Spektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) sind bei 146 die Amidin I- und die Amidin III-Bande etwas nach höheren Frequenzen verschoben und erscheinen jetzt bei 1569 bzw. 1560 cm^{-1}. Wir glauben, daß das auf eine stärkere Verdrillung um die zentrale Einfachbindung bei 146 zurückzuführen ist. Aufgrund der dadurch bedingten Schwächung der Konjugation im vinylogen Amidinsystem wird der Doppelbindungscharakter der entsprechenden Schwingungen erhöht, während er bei der ν_{C-NH_2}-Schwingung herabgesetzt werden sollte.

Damit übereinstimmend finden wir die starke Absorption bei 1422 cm^{-1}, der möglicherweise ν_{C-NH_2}-Charakter zukommt, im IR-Spektrum von 146 bei 1376 cm^{-1}.

Die nichtebene NH_2-Deformationsschwingung kann leicht als breite Absorption bei 805 cm^{-1} identifiziert werden.

Die Verdrillung um die zentrale C-C-Einfachbindung bei 146 erkennt man auch an dem geringen Extinktionskoeffi-

---

140) W.M. Skinner u. H.W. Thompson, J. chem. Soc. (London) 1955, 487.

141) P. Sensi u. G.G. Gallo, Gazz. Chim. ital. 85, 224(1955).

142) H. Sterk u. H. Junek, Mh. Chem. 99, 810 (1968).

zienten von 6420 in dem in Chloroform-Lösung aufgenommenen UV/S-Spektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolins (146) (Abb. 69).

150	λ_{max} [mμ]	λ_{max} [cm^{-1}]	ε_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm^{-1}]	f
C_6H_6	667	14990	—	3730	—
	715	13990			
$CHCl_3$	662	15105	6420	3550	0,099
	710	14085			
DMSO	710	14085	7060	3410	0,104

83)

Tab. 36: Lichtabsorptionsdaten des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolins (146) in Benzol, Chloroform und DMSO.

Der Kurvenverlauf ist ansonsten der gleiche wie bei den unsymmetrischen Farbstoffen 23a und 96. Gegenüber beiden Substanzen ist eine starke bathochrome Verschiebung festzustellen, auf die bei der Diskussion der HMO-Daten mit den gemessenen Werten im nächsten Absatz noch eingegangen wird.

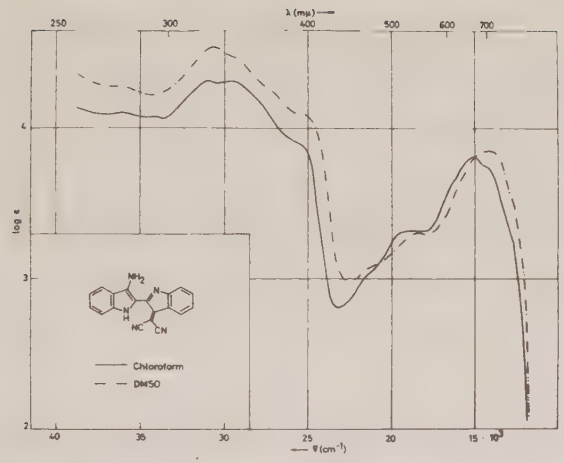
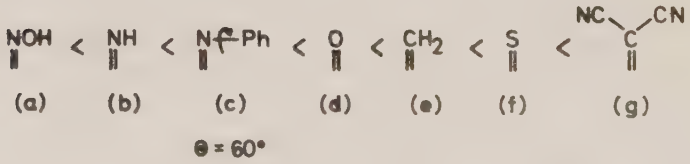


Abb. 69: UV/S-Spektrum des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolins (146) in Benzol, Chloroform und DMSO.

2.5. Diskussion der Ergebnisse

Bei einem Austausch der Elektronenakzeptorgruppen in den Indigofarbstoffen (1) sagen die HMO-Rechnungen eine bathochrome Verschiebung in der Reihe (a) - (g) voraus (Tab. 16).

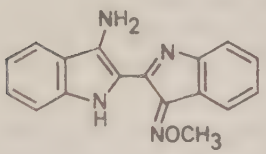
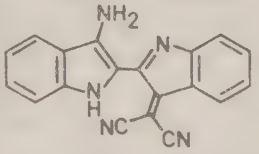
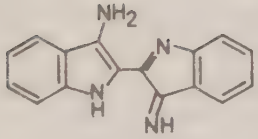
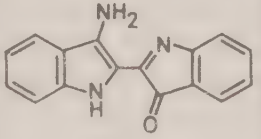
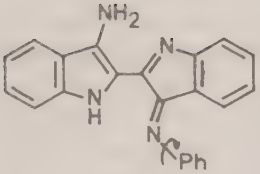
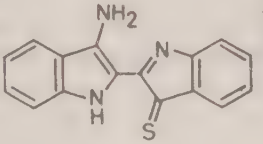


Rechnungen, ausgeführt für einige indigoähnliche, unsymmetrische Farbstoffe (71) mit den an den Elektronenspektren der entsprechenden Isatinderivate geeichten Heteroatomparametern (Tab. 14), ergeben einen nahezu gleichen Gang der Akzeptorgruppen wie bei 1 (Tab. 37).

Lediglich die Dicyanomethylengruppierung erweist sich, verglichen mit einer Keto- oder Thiongruppe, in diesem System als schwächerer Akzeptor.

Die gute Übereinstimmung im Akzeptorverhalten bei beiden Systemen erlaubt es uns, zur Beurteilung der Bedeutung der Akzeptorgruppen in den Indigofarbstoffen (1), die UV/S-Spektren der indigoähnlichen, unsymmetrischen Farbstoffe mit heranzuziehen.

Aufgrund der Theorie (HMO-Rechnungen) ist eine deutliche Abstufung im Absorptionsverhalten der einzelnen heteroanalogen Carbonylindigos zu erwarten. Was sagen nun die UV/S-Spektren der entsprechenden Farbstoffe dazu aus?

Verbindung	ΔE [β]	Verbindung	ΔE [β]
	0,601		0,486
101		146	
	0,548		0,462
23a		148	
	0,532		0,432
147		149	
mit Θ = 60°			

Tab. 37: Elektronenanregungsenergien (ΔE) bei Variation des Elektronendonators der Farbstoffe 71.

Die von den Rechnungen geforderte hypsochrome Verschiebung beim Übergang von der Ketimino- zur Oximgruppe als Elektronenakzeptor haben wir in den Spektren des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolins (23a) und des 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolins (101) gefunden. Das in Benzol-Lösung gemessene langwelligste Absorptionsmaximum liegt für 23a bei 622 mμ (16080 cm^{-1}) und für 101 bei 578 mμ (17300 cm^{-1}).

Das direkte Anfügen eines Elektronendonators ($-OCH_3$) an die Akzeptorgruppierung führt zu einer Schwächung der Akzeptorfunktion und damit zu einer hypsochromen Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande.

Die geringere Akzeptoreigenschaft einer Ketiminogruppe im Vergleich zu einer Ketogruppe zeigt sich in den UV/S-Spektren des Thioindigo-diimids (114) und des Thioindigos (1c). Die in Benzol-Lösung bei 545 mμ (18350 cm^{-1}) liegende langwelligste Bande von 1c wird beim Übergang zu 114 um 30 mμ (1070 cm^{-1}) nach 515 mμ (19420 cm^{-1}) hypsochrom verschoben.

Bei den HMO-Rechnungen wurde schon darauf hingewiesen, daß eine Voraussage bezüglich des Absorptionsverhaltens der Anilgruppe sehr schwierig ist, da aus sterischen Gründen eine coplanare Anordnung ausgeschlossen werden kann, und der Verdrillungswinkel Θ nicht bekannt ist. So ist es nicht überraschend, daß Thioindigodianilid (119) mit einem langwelligsten Absorptionsmaximum von 511 mμ (19570 cm^{-1}) (in Benzol gemessen) sich nicht in die Reihe einfügt. Wahrscheinlich sind nicht nur die Anilbenzolringe verdrillt, sondern es ist auch die C=N-Bindung von der Verdrillung etwas in Mitleidenschaft gezogen, so daß sich daraus die geringe hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Bande gegenüber der von 114 erklärt.

Die Akzeptorstärke der Dicyanomethylengruppe im Vergleich zu einer Ketogruppe kann leider noch nicht beurteilt werden, da es bisher nicht gelang, 3.3'-Bis-(dicyanomethylen)-indigo (28b) zu synthetisieren. K. Hartke und R. Matusch[143] schreiben aufgrund von NMR-Untersuchungen der Dicyanomethylengruppierung eine stärkere Elektronensogwirkung zu als der Ketogruppe, was in Übereinstimmung mit den Erwartungen für die Indigofarbstoffe (1) steht (Tab. 16).

Gegenüber einem Ketiminoakzeptor erweist sich die Dicyanomethylengruppierung als stärkere Akzeptorgruppe, wie aus dem in Benzol-Lösung gemessenen Absorptionsmaximum von 667 mμ (14990 cm^{-1}) für 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolin (146) im Vergleich zu dem von 23a (622 m oder 16080 cm^{-1}) zu ersehen ist.

Experimentelle Aussagen über die genaue Stellung der Methylengruppe und der Thiongruppe innerhalb der Akzeptorreihe können nicht getroffen werden.

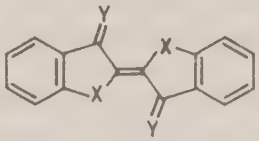
Die grüne Farbe des 2.2'-Dithion-isoindigos (127) gegenüber der rot-violettstichigen des Isoindigos (129) kann aber als Hinweis für die Richtigkeit der HMO-Prognosen angesehen werden, nach denen die Thiongruppe eine stärkere Elektronenakzeptorwirkung besitzt als die Ketogruppe.

---

143) K. Hartke und R. Matusch, Chem. Ber. 105, 2584 (1972).

3. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das Absorptionsverhalten der Indigofarbstoffe bei Variation der Akzeptorgruppen (CY) zu studieren.



1

Dazu wurden zunächst HMO-Rechnungen durchgeführt, um den Beitrag der Elektronenakzeptorgruppen zur Farbigkeit der Indigofarbstoffe theoretisch zu erfassen und um gleichzeitig zu einer Aussage über das relative Absorptionsverhalten der einzelnen heteroanalogen Carbonylindigos zu gelangen.

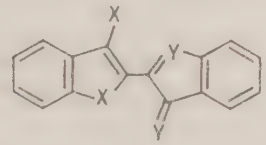
Durch sukzessive Änderung sowohl des Coulomb-Integrals α_Y als auch des Resonanz-Integrals β_{CY} der Akzeptorgruppe konnten keine befriedigenden Ergebnisse gewonnen werden.

HMO-Rechnungen mit Heteroatomparametern, die an Elektronenspektren der entsprechenden Isatinderivate geeicht worden waren, ermöglichten es jedoch, Bathochromie in der folgenden Akzeptorreihe vorauszusagen.

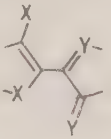
Zur Prüfung der Voraussagen wurden Thioindigo-diimid (114) und Thioindigo-dianilid (119) synthetisiert und deren Elektronenabsorptionsspektren mit dem des Thioindigos (1c) verglichen. Dabei konnte, unter Berücksichtigung eines großen Verdrillungswinkels Θ bei 119, gute Übereinstimmung mit den HMO-Prognosen festgestellt werden.

Eine eingehende Analyse des Schwingungsspektrums des "Madelung'schen Indigo-diimids" legte klar, daß dieser Verbindung die unsymmetrische Struktur 23a zukommt.

23a ist als Vertreter einer eigenen Farbstoffklasse (71) anzusehen, die durch Tautomerie von heteroanalogen Carbonylindigos zugänglich ist.



71



73

Sie zeichnet sich durch eine andere Donator-Akzeptor-Verknüpfung als bei 1 aus, ist jedoch ansonsten eng mit der Klasse der Indigofarbstoffe verwandt. So sind die Reduktions- und Oxydationsprodukte von 1 und 71 identisch.

Durch HMO-Rechnungen wurde für 71 ein Grundchromophor (73) ermittelt, der wie bei 1 aus 10 π-Elektronen aufgebaut ist und lediglich die Donator-Akzeptor-Verknüpfung enthält. Gegenüber den symmetrischen Indigoiden ist nach den Rechnungen für die entsprechenden unsymmetrischen Farbstoffe eine bathochrome Verschiebung des

langwelligsten Absorptionsmaximums zu erwarten.

Aus den IR- und UV/S-Spektren des "Indigo-dianilids" (94), des "Indigo-dioxims" (101) und eines acylierten "Indigo-diimids" (92) war ersichtlich, daß diese Farbstoffe ebenfalls in einer unsymmetrischen Form vorliegen. Sie sind demnach der unsymmetrischen Farbstoffklasse 71 zuzurechnen.

Als weiterer Vertreter dieser Farbstoffe wurde 3-Aminoindolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolin (146) synthetisiert.

Akzeptorvariationsrechnungen bei 71 ergaben eine nahezu gleiche Akzeptorreihe wie bei 1, so daß die Substanzen 23a, 101 und 146 zur Prüfung der HMO-Prognosen mit herangezogen werden konnten.

In allen Fällen gingen die erhaltenen Lichtabsorptionsdaten den Ergebnissen der HMO-Rechnungen parallel.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Angaben

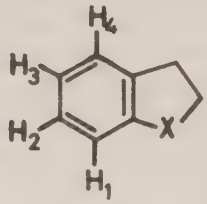
Die IR-Spektren wurden mit dem hochauflösenden Gitterspektrometer Modell 225 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Den jeweiligen Erfordernissen entsprechend erfolgten die Aufnahmen an kristallinen Proben als Kaliumbromidpreßling, in Lösung oder in Nujol- bzw. Hostaflonöl-Suspension. Bei der letzten Präparationstechnik wurden die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen, die unter Argon aufbewahrt wurden, direkt auf den KBr-Scheiben mit dem Einbettungsmittel verrieben.

Bei der Messung von Isotopieverschiebungen wurden stets die Spektren der markierten und der unmarkierten Substanzen unmittelbar hintereinander unter den gleichen Aufnahmebedingungen auf dasselbe Blatt registriert. So konnten Ungenauigkeiten, bedingt durch apparative Veränderungen und durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf das Diagrammpapier (die Länge des Spektrenblattes variiert mit der Luftfeuchtigkeit, so daß das aufgedruckte Netz dann oftmals mit der Eichung des Spektrometers nicht mehr genau übereinstimmt) weitgehend ausgeschaltet werden. Die Auswertung der Spektren war durch diese Technik auf $\pm 1\ cm^{-1}$ möglich.

Zur Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren standen die Geräte A-60, NV-14 und HA-100 der Firma Varian zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen sind in der δ-Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Angaben über die Aufspaltung der NMR-Signale bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett und m = Multiplett. In Klammern ist

jeweils die Anzahl der Protonen sowie die Kopplungsaufspaltung in Hz angegeben.

Für die aromatischen Protonen des häufig auftretenden ortho-Substitutionstyps wurde die folgende Bezifferung gewählt:



Die UV/S-Spektren wurden mit dem Modell 14 der Firma Cary Instruments registriert und auf Wellenzahlen umgerechnet.

Zur Messung der Massenspektren dienten die Spektrometer CH-4 und SM-1 (Hochauflösung) der Firma Atlas.

Für die Säulenchromatographie wurden neutrales und basisches Aluminiumoxyd in der Aktivitätsstufe II sowie Kieselgel in 0,05 - 0,2 mm Korngröße verwendet.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch der Firma Reichert bestimmt; sie sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen führten Herr Dr. Pfundt und Herr Beller von der mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Göttingen aus.

IR-, NMR- und UV/S-Daten werden im experimentellen Teil nur dann angegeben, wenn sie nicht bereits bei den theoretischen Abhandlungen aufgeführt wurden.

Das benutzte Deuteriumoxyd der Firma Merck hatte einen Deuterierungsgrad von 99,75 %.

Der für die Synthese des 3-(^{15}N)-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(^{15}N)-imino)-indolins (50) benötigte hochangereicherte schwere Stickstoff wurde von der Isomet Corporation Palisades Park N.Y. USA, in Form von $NaNO_2$ (^{15}N-Gehalt: 96,5 %) bezogen.

Bei der Synthese der Leukoformen mußten alle Operationen unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit erfolgen. Es wurde daher eine in Abb. 70 schematisch wiedergegebene Apparatur benutzt, die sich schon bei früheren Untersuchungen[51)] bewährt hatte und dort auch eingehend beschrieben wurde.

Als Schutzgas diente Argon, denn wegen seiner hohen Dichte konnte beim Arbeiten im Gegenstrom die Diffusion von Luft weitgehend ausgeschaltet werden.

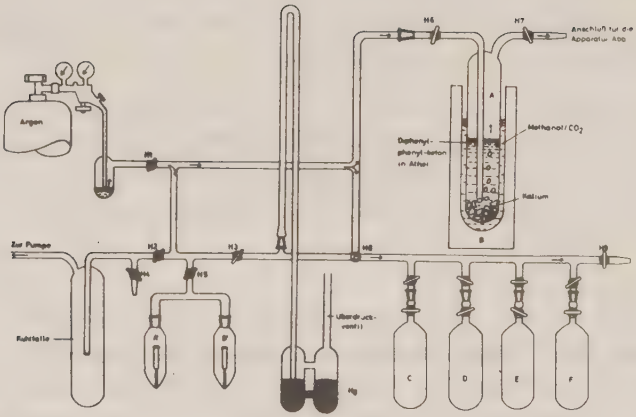


Abb. 70: Apparatur zum Arbeiten unter Schutzgas.

4.2. Beschreibung der Synthesen

Cyclopentyliden-oxindol-(3) (30)

13,3 g (0,1 Mol) Oxindol, 12,6 g (0,15 Mol) Cyclopentanon, 17 g (0,25 Mol) Pyrrolidin und 20 g Natriumsulfat wurden in 100 ccm Benzol 96 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und das Natriumsulfat mit Benzol extrahiert. Nach dem Waschen der vereinigten Benzolextrakte mit 3%iger Salzsäure sowie Wasser fiel beim Einengen der Benzollösung das Reaktionsprodukt aus. Zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform ergaben 11,8 g (59%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 213°.

$C_{13}H_{13}NO$ (199,3)

Ber.	C 78,36	H 6,58	N 7,03
Gef.	C 78,47	H 6,56	N 7,07

IR (KBr): ν_{NH} 3100 (b); ν_{CH}(aliph.) 2955, 2872, 2826; $\nu_{C=O}$ 1696; $\nu_{C=C}$ 1637 cm^{-1}.

NMR (100 MHz, d-DMSO): CH_2 m 1,76 (4); =C-CH_2 t 2,79 (2, J = 6,5 Hz); =C-CH_2 t 2,96 (2, J = 6 Hz); arom. Protonen: H_1 d 6,83 (1, J = 7,5 Hz); H_2 t 7,16 (1, J = 7,5 Hz); H_3 t 6,94 (1, J = 7,5 Hz); H_4 d 7,36 (1, J = 7,5 Hz); NH s 10,35 (1).

Isatoxim-(3) (31), β-Isatin-imid (32) und Isatin-3-anilid (33) wurden jeweils nach Literaturvorschriften bei einem 0,1 Mol-Ansatz gewonnen.

Isatoxim-(3) (31)[144]

Ausbeute: 12,1 g (75%) gelbe Nadeln vom Schmp. 218°.

IR (KBr): ν_{NH} und ν_{OH} 3190 und 2890; $\nu_{C=O}$ 1717; $\nu_{C=N}$ 1666 cm^{-1}.

NMR (100 MHz, d-DMSO): H_1 d 6,92 (1, J = 7,5 Hz); H_2 t 7,36 (1, J = 7,5 Hz); H_3 t 7,07 (1, J = 7 Hz); H_4 d 8,0 (1, J = 7 Hz); NH s 10,68 (1); OH s 13,28 (1).

β-Isatin-imid (32)[145]

Ausbeute: 6,1 g (42%) gelbe Prismen vom Schmp. 174°.

IR (KBr): ν_{NH}(frei) 3440, (ass.) 3300 - 2800; $\nu_{=NH}$ 3200; $\nu_{C=O}$ 1726; $\nu_{C=N}$ 1688 oder 1636 cm^{-1}.

NMR (100 MHz, d-DMSO): H_1 d 6,88 (1, J = 8 Hz); H_2 t 7,42 (1, J = 8 Hz); H_3 t 7,02 (1, J = 7,5 Hz); H_4 d 7,59 (1, J = 7,5 Hz); NH s 10,82 (1); =NH s 11,18 (3/4), =NH s 1226 (1/4).

Isatin-3-anilid (33)[146]

Ausbeute: 21,1 g (94%) goldglänzende Blättchen vom Schmp. 224 - 226°.

---

144) W. Borsche u. W. Sander, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2819 (1914).

145) A. Reissert u. H. Hoppmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 976 (1924).

146) E. Knoevenagel, J. pr. Chem. 89 (2), 46 (1914).

IR (KBr): ν_{NH} 3160; $\nu_{C=O}$ 1737; $\nu_{C=N}$ 1650 cm^{-1}.

NMR (100 MHz, d-DMSO): arom. Protonen m 6,3 - 7,7 (9); NH s 11,02 (1).

3.3-Dichloroxindol (141)[134]

73,5 g (0,5 Mol) Isatin (34) und 115 g (0,55 Mol) Phophorpentachlorid wurden mit 150 ccm Benzol übergossen und die Reaktionsmischung unter gelegentlichem Umschwenken leicht verschlossen 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde die von einem braunen Sirup durchtränkte Kristallmasse abgesaugt, mit sehr wenig Ligroin gewaschen und dann zur Entfernung von Phosphoroxychlorid, überschüssigem Phosphorpentachlorid und anhaftender Salzsäure mit etwas Äthanol sowie Wasser nachgespült. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Aktivkohle wurden 34,9 g (36%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 165° gewonnen.

$C_8H_5NOCl_2$ (166,6)

Ber.	C 47,56	H 2,50	N 6,93	Cl 35,10
Gef.	C 47,63	H 2,57	N 7,02	Cl 35,26

IR (KBr): ν_{NH} 3220 - 3080; $\nu_{C=O}$ 1743 cm^{-1}.

NMR (100 MHz, d-DMSO): H_1 d 7,01 (1, J = 8,5 Hz); H_2 t 7,44 (1, J = 8,5 Hz); H_3 t 7,18 (1, J = 7,5 Hz); H_4 d 7,66 (1, J = 7,5 Hz); NH s 11,34 (1).

3-Thion-isatin (35)

30,3 g (0,15 Mol) 3.3-Dichloroxindol (141) wurden in 750 ccm abs. Dimethylformamid gelöst und bei 80° mit 24 g (0,15 Mol) Kaliumxanthogenat versetzt. Sofort färbte sich die Lösung rotbraun. Nach 15 min. Erwärmen auf 120° und anschließendem Abkühlen wurde mit Wasser vermischt, wobei 35 als rotbraune Substanz ausfiel. Zweimaliges Umkristallisieren aus Dimethylformamid ergaben 19,3 g (76%) dunkelrote Kriställchen vom Zersp. 300°.

C_8H_5NOS (163,2)

Ber.	C 58,88	H 3,09	N 8,58	S 19,65
Gef.	C 59,02	H 3,14	N 8,63	S 19,39

IR (KBr): ν_{NH} 3300 - 2800; $\nu_{C=O}$ 1705.

NMR (100 MHz, d-DMSO): H_1 d 7,0 (1, J = 7,5 Hz); H_2 t 7,48 (1, J = 7,5 Hz); H_3 t 7,1 (1, J = 7,5 Hz); H_4 d 9,23 (1, J = 7,5 Hz); NH s 11,03 (1).

Dicyanomethylen-oxindol-(3) (36)

14,7 g (0,1 Mol) Isatin (34), 6,6 g (0,1 Mol) Malonsäuredinitril, 0,2 g β-Alanin und 1,2 g Eisessig wurden mit 50 ccm trockenem Benzol unter Rühren am Wasserabscheider erhitzt. Nach etwa 3 Stdn. hatten sich gut 1,7 ccm Wasser abgeschieden, die erkennen ließen, daß die Reaktion beendet war. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene brombeerfarbene Produkt abgesaugt und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol unter

Zusatz von Aktivkohle gereinigt. Es konnten so 15,6 g (79%) feine orangerote Nadeln vom Schmp. 235° gewonnen werden.

$C_{11}H_5N_3O$ (195,2)

Ber.	C 67,69	H 2,58	N 21,53
Gef.	C 67,76	H 2,74	N 21,61

IR (KBr): ν_{NH} 3260; $\nu_{C\equiv N}$ 2236; $\nu_{C=O}$ 1731, 1716; $\nu_{C=C}$ 1620 cm^{-1}.

NMR (100 MHz, d-DMSO): H_1 d 6,91 (1, J = 8,0 Hz); H_2 t 7,55 (1, J = 8 Hz); H_3 t 7,09 (1, J = 8 Hz); H_4 d 7,84 (1, J = 8 Hz); NH s 11,17 (1).

Oxalsäure-di-o-toluidid (38)

Zu 107 g (1 Mol) o-Toluidin gelöst in 250 ccm Äthanol wurden unter starkem Rühren und Erhitzen am Rückflußkühler 73 g (0,5 Mol) Oxalsäure-di-äthylester hinzugegeben. Nach 5 Stdn. ließ man das Reaktionsgemisch abkühlen und saugte das in Äthanol schwer lösliche Amid 38 ab. Es wurde mit Äthanol und Äther gewaschen und anschließend aus Toluol umkristallisiert.
108,7 g (81%) weiße, silbrig glänzende Schuppen vom Schmp. 211 - 213°.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268,3)

Ber.	C 71,63	H 6,01	N 10,44
Gef.	C 71,69	H 6,08	N 10,43

IR (KBr): ν_{NH} 3287; Amid I 1665; Amid II 1522; γ_{NH} 714 cm^{-1}.

NMR (60 MHz, d-DMSO): CH_3 s 2,63 (2); arom. Prot. m 7,3 - 8,1 (8); NH s 10,57 (2).

2.2'-Bis-indolyl (39)

Eine sorgfältig verriebene Mischung von 13,4 g (0,05 Mol) Oxalsäure-di-o-toluidid (38) und 5,85 g (0,15 Mol) Natriumamid wurde unter Rühren in einem Ölbad erhitzt. Die Temperatur ließ man auf 280 - 290° ansteigen und hielt sie eine Stunde. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt gemörsert, mit Wasser ausgezogen und dreimal aus Essigsäureäthylester umkristallisiert. Man erhielt so 1,5 g (22%) schwach gelb gefärbte Plättchen vom Zersp. 307 - 309°.

$C_{16}H_{12}N_2$ (232,3)

Ber.	C 82,73	H 5,21	N 12,06
Gef.	C 82,87	H 5,29	N 11,97

IR (KBr): ν_{NH} 3385; δ_{NH} 1396 cm^{-1}.

NMR (60 MHz, d-DMSO): arom. Protonen m 6,75 - 7,8 (8); =CH s 6,98 (2); NH s (breit) 11,1 (2).

3-Isonitroso-indolin (46)

39 g (0,33 Mol) Indol (45) wurden in eine Natriumalkoholatlösung aus 10 g Natrium und 120 ccm absolutem Äthanol eingetragen und unter Eiskühlung und Rühren mit 39,5 g (0,33 Mol) frisch destilliertem Isoamylnitrit versetzt. Die Reaktionslösung ließ man über Nacht im Kühlschrank, verdünnte sie dann mit 800 ccm Wasser und extrahierte den gebildeten Isoamylalkohol mehrmals mit Äther. Die erhaltene orangegelbe Lösung von 3-Isonitroso-indolin-natrium wurde vorsichtig unter Eiskühlung mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Dabei fiel 3-Isonitroso-indolin (46) als okerfarbenes Pulver aus, das durch Erwärmen mit Essigsäureäthylester von Verunreinigungen befreit wurde. So konnten 44 g (85%) 46 vom Zersp. 168 - 170° gewonnen werden.

IR (Kbr): ν_{OH} 3220 (b); $\nu_{C=NOH}$ 1718 cm^{-1}.

3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin-hydrochlorid (43)

Zur Weiterreaktion wurde 46 nicht isoliert sondern in Form des Natriumsalzes in alkalischer Lösung bei 50° auf dem Wasserbad unter Stickstoffatmosphäre mit einer gesättigten Lösung von 160 g (0,33 Mol u. 15% Überschuß) Natriumdithionit reduziert. In der fast farblosen Lösung fiel teilweise das Reduktionsprodukt 3-Aminoindol (47) aus. Die Lösung und der ausgefallene Niederschlag wurden fünfmal mit peroxidfreiem Äther extrahiert. Durch dreimaliges Ausschütteln der Ätherextrakte mit 2n-Chlorwasserstoffsäure wurde 47 in das

Hydrochlorid überführt und anschließend mit einer Lösung von 80 g Eisen-III-chlorid in 200 ccm Wasser oxydiert. Augenblicklich bildete sich an der Oberfläche der Lösung ein blauer Film von 43. Nach etwa 1 Stde. war alles Hydrochlorid ausgefallen; der Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat auf vollständige Oxydation mit Eisen-III-chloridlösung geprüft. Rohausbeute des im Vakuum-Exsikkator über Phosphorpentoxid getrockneten Produktes 20,8 g (42%), bezogen auf 39 g Indol (45).

IR (KBr): $\nu_{NH_3^+}$ 3150 (b) cm^{-1}.

3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin-acetat (44)

In eine Lösung von 40 g wasserfreiem Natriumacetat in 400 g Eisessig wurden 20 g 43 eingetragen und die Lösung 30 Min. auf 80 - 90° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das ausgefallene Acetat abgesaugt, mit Wasser kurz gewaschen und unter Zusatz von wenig Eisessig aus Aceton umkristallisiert. Es wurden 16,4 g (76%) von dem Acetat 44 in violetten verfilzten Nadeln vom Schmp. 179 - 180° erhalten.

IR (KBr): $\nu_{NH_3^+}$ und ν_{OH} 3380 - 2700 (b); $\nu_{=NH}$ 3240; $\nu_{C=O}$ 1697 cm^{-1}.

NMR (60 MHz, d-DMSO): CH_3 s 2,43 (3); arom. Protonen m 6,72 - 7,88 (8); proton. NH_2, NH und =NH s (breit) 7,65 - 9,1 (5).

3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a)

23a erhielten wir durch Zersetzen des in Tetrahydrofuran gelösten Acetats 44 an basischem Aluminiumoxid in einer 7 cm-Säule. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol wurden 7,8 g (59%) blaue, schwach violett glänzende Nädelchen vom Schmp. 216° gewonnen.

$C_{16}H_{12}N_4$ (260,3)

Ber.	C 73,83	H 4,65	N 21,52
Gef.	C 73,91	H 4,65	N 21,47

3-Dideuteroamino-indolyl-(ND)-(2)-2'-(3'-deutero-imino)-indolin (49)

30 mg 23a wurden in 5 ccm trockenem Tetrahydrofuran gelöst, soviel Deuteriumoxid hinzugegeben, daß die Substanz gerade noch in Lösung war und anschließend 1 Stde. auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Durch Gefriergetrocknung an den beiden Anschlußstellen bei H_5 der "Argon-Apparatur" (Abb. 70) wurde 49 vom Tetrahydrofuran befreit. Dieser Vorgang - Schütteln mit Deuteriumoxid und Rückgewinnung durch Gefriergetrocknung - wurde dreimal wiederholt und danach das tetradeuterierte Produkt 49 durch Sublimation im Hochvakuum bei 200° gereinigt.

Ausbeute: 22 mg (72%).

Isoamylnitrit-^{15}N

1,2 g (13,2 mMol) Isoamylalkohol wurden mit 1 g (14,5 mMol) Natriumnitrit, gelöst in 2 ccm Wasser, vermischt (2 Phasen). Unter Eiskühlung und starkem Rühren gab man aus einer sehr feinen Pipette 1,2 ccm gekühlte conz. Chlorwasserstoffsäure langsam in winzigen Tropfen hinzu. Dann wurde mit 5 ccm Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase mit verdünnter Sodalösung und dreimal mit Wasser gewaschen und schließlich über Calciumchlorid getrocknet. Destillation im Vakuum bei 60 mm ergaben 0,91 g (59%) Isoamylnitrit-^{15}N vom $Sdp._{60}$ 27°.

3-(^{15}N)-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(^{15}N)-imino)-indolin (50)

Zur Synthese der ^{15}N-markierten Substanz 50 wurde nach der für 23a benutzten Vorschrift vorgegangen. Nachdem zunächst die Handhabung im Isotopenmaßstab durch Blindansätze mit unmarkierter Substanz mehrfach erprobt worden war, erhielten wir ausgehend von 0,9 g (7,7 mMol) Indol (45) und 0,91 g (7,7 mMol) Isoamylnitrit-^{15}N 420 mg (36%) ^{15}N-markiertes Hydrochlorid.

Daraus konnten 350 mg (70%) ^{15}N-markiertes Acetat gewonnen werden, das auf einer basischen Aluminiumoxid-Säule zersetzt wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels an einem Rotationsverdampfer und Sublimation des Rückstandes bei 200° im Hochvakuum ergaben sich 155 mg (51%) von 50 in Form von dunkelblauen Kristallen.

3.3'-Diimino-2.2'-bis-indolin (48)

Die Darstellung erfolgte analog der Synthese von Dehydroindigo (126) nach Angaben von L. Kalb[147].

260 mg (1 mMol) 23a und 359 mg (1,5 mMol) "aktives" Bleidioxid[148] wurden in 25 ccm Benzol kurz erhitzt. Die Lösung verfärbte sich dabei sehr schnell von blau nach orangegelb. Nach dem Abfiltrieren und Einengen der Lösung im Vakuum auf ein Fünftel ihres Volumens schieden sich 132 mg (51%) schöne orangerote Nädelchen vom Schmp. 191 - 192° aus.

$C_{16}H_{10}N$ (258,2)

Ber.	C 74,38	H 3,91	N 21,71
Gef.	C 74,48	H 3,99	N 21,57

IR (KBr): $\nu_{=NH}$ 3219; $\nu_{C=NH}$ 1634; $\nu_{C=N-}$ 1616 (?); $\delta_{=NH}$ 1358; $\gamma_{=NH}$ 934 cm^{-1}.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Leukoindigos

Zur Synthese der Leukoindigos unter Luftausschluß benutzten wir die in Abb. 71 wiedergegebene Apparatur. Die Hähne H_a und H_c sind über H_7, die Hähne H_b und H_d über H_9 mit der "Argon-Apparatur" (Abb. 70) verbunden.

---

147) L. Kalb, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3642 (1909).
148) R. Kuhn u. J. Hammer, Chem. Ber. 83, 413 (1950).

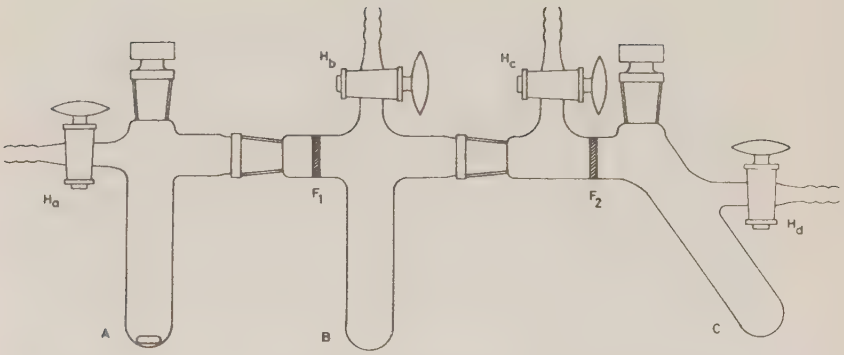


Abb. 71: Apparatur zur Darstellung von Leukoindigos unter Ausschluß von Sauerstoff.

Im kräftigen Gegenstrom von Argon (alle Hähne der Apparatur Abb. 71 geöffnet) wurden 15 mg der zu reduzierenden Indigos, 1,2 ccm Äthanol und 90 - 100 mg Natriumdithionit, gelöst in 4 ccm Wasser, in das Reaktionsgefäß A gebracht, der Glasstopfen wurde durch einen Kühlfinder ersetzt und unter lebhaftem magnetischen Rühren die Lösung zum Sieden erhitzt. War die Hauptmenge reduziert (an der Oberfläche verblieb stets ein blauer Film), wurde der Kühlfinger wieder durch einen Glasstopfen ersetzt. Die Hähne H_b und H_d wurden geschlossen, und die Reaktionsapparatur wurde dann über H_9, H_8, H_3 und H_2 der "Argon-Apparatur" evakuiert. Durch Kippen brachte man die noch heiße Lösung vor die Fritte F_1 und saugte durch vorsichtiges Öffnen von H_b das Filtrat in den Reaktionsraum B. Nach Schließen von H_b wurde der in der Apparatur aufgetretene Unterdruck über H_a und H_d mit Argon ausgeglichen. Die Fritte F_1 hielt die nicht reduzierten Anteile zurück, während beim Abkühlen des Filtrats der Leukoindigo in B auskristallisierte.

Durch erneutes Kippen der Apparatur und Absaugen über H_d sammelte man das Reduktionsprodukt vor der Fritte F_2. Das Filtrat ließ sich durch Übergießen in einen mit Argon gespülten und über H_d angeschlossenen Kolben entfernen. Die Hähne H_a und H_b wurden daraufhin geschlossen, unter kräftigem Gegenstrom von Argon über H_c und H_d die Apparaturteile A und B entfernt und C mit einem Glasstopfen verschlossen. Durch wiederholtes Absaugen und "Belüften" mit Argon über H_c konnte das vor F_2 befindliche Reduktionsprodukt getrocknet werden.

3.3'-Diamino-2.2'-bis-indolyl (42)

Als Ausgangsprodukt wurde 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (23a) nach der vorstehenden Vorschrift in der Apparatur 71 reduziert, und 42 dann in Form von schwach grün gefärbten Nadeln gewonnen.

IR (Hostaflon/Nujol): $\nu_{>NH}$ 3385; $\nu_{as}(NH_2)$ 3323, $\nu_s(NH_2)$ 3258; $\nu_{C=C}$ 1573; γ_{NH_2} 854 cm^{-1}.

3.3'-Di-(phenylamino)-2.2'-bis-indolyl

Nach der vorstehenden Vorschrift wurde 94 in der Apparatur Abb. 71 reduziert und der entsprechende Leukoindigo in grüngelb gefärbten Blättchen erhalten.

IR (Kel F Öl): ν_{NH} 3390; ν_{NH} 3297; $\nu_{C=C}$ 1554 oder 1582; δ_{NH} 1497; δ_{NH} 1418 cm^{-1}.

3-Acetamino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (92)

0,64 g (2 mMol) 44 wurden mit 6 g Acetanhydrid 15 Min. unter Rühren auf dem Wasserbad erwärmt. Die Farbe der Lösung wechselte dabei von blau über blaugrün nach violett. Nach dem Erkalten wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden 410 mg (71%) blauviolette Nadeln vom Schmp. 201° erhalten.

$C_{18}H_{14}N_4O$ (302,3)

Ber.	C 71,51	H 4,67	N 18,53
Gef.	C 71,61	H 4,78	N 18,45

NMR (100 MHz, d-DMSO): CH_3 s 2,2 (3); arom. Prot. m 6,8 - 8,08 (8); NH s (breit) 11,89 (1); NH s (breit) 12,13 (1); NH s (breit) 13,56 (1).

3-Phenylamino-indolyl-(2)-2'-(3'-phenylimino)-indolin (94)[110]

13,1 g (0,05 Mol) Indigo (1a) wurden mit 60 g Anilin und 13 g Borsäure als Katalysator unter Rückfluß am Wasserabscheider gekocht. Nach 4 Stdn. hatten sich 0,9 ccm Wasser abgeschieden. Man ließ die Reaktionslösung etwas abkühlen und versetzte mit dem gleichen Volumen Äthanol. Der sofort ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung ca. 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dabei schied sich das Kondensationsprodukt kristallinisch ab. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und zweimal aus Xylol umkristallisiert. Es wurden 14,2 g (69%)

tiefblaue Nadeln vom Schmp. 281° erhalten.

$C_{28}H_{20}N_4$ (412,5)

Ber.	C 81,53	H 4,89	N 13,58
Gef.	C 81,36	H 4,91	N 13,52

Dibenzyliden-3.3'-diamino-2.2'-bis-indolyl (96a)

13,1 g (0,05 Mol) Indigo (1a), 13,1 g Borsäure und 200 g Benzylamin wurden 2 1/2 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Nach leichtem Abkühlen gab man 250 ccm Äthanol hinzu, saugte den ausgefallenen Niederschlag ab und kochte noch 1 Stde. unter Rückfluß. Beim Erkalten schieden sich schöne rot-orangefarbene Kriställchen ab, die abgesaugt wurden. Mit Petroläther konnte aus der Mutterlauge noch weiteres Reaktionsprodukt ausgefällt werden, das zusammen mit dem zuerst erhaltenen zweimal aus Dichloräthan umkristallisiert wurde. Es konnten 2,7 g (12%) orangerote, verfilzte Nadeln vom Schmp. 198° isoliert werden.

$C_{30}H_{24}N_4$ (438,5)

Ber.	C 81,79	H 5,49	N 12,71
Gef.	C 81,62	H 5,47	N 12,77

3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolin (101)

0,52 g (2 mMol) 23a wurden in 30 ccm Äthanol gelöst und mit der vierfachen Menge des erforderlichen

Hydroxylaminhydrochlorids (1,1 g ≙ 16 mMol) sowie mit 1,3 g (16 mMol) Pyridin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stdn. auf etwa 70° erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich violette Kristalle ab, die abgesaugt wurden. Zur Reinigung wurde in Tetrahydrofuran gelöst und an Kieselgel in Tetrahydrofuran chromatographiert. Es wurden 52 mg (9%) 101 in blauvioletten Kristallen vom Schmp. 207° gewonnen.

$C_{17}H_{14}N_4O$ (290,3)

MS: 290 (M^+).

3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-oximino)-indolin-hydrochlorid (102)[29]

Eine Lösung von 1,04 g (4 mMol) 23a in 50 ccm Äthanol versetzte man mit 2,5 g (36 mMol) gepulvertem Hydroxylaminhydrochlorid und erwärmte 2 Stdn. auf einem Wasserbad. Unter Eiskühlung schied sich das Hydrochlorid des Oxims aus. Es wurde abgesaugt, in 2n Natriumhydroxidlösung gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und wieder mit 2n Salzsäure das Hydrochlorid 102 in dunkelblauen Flocken ausgefällt.

$C_{16}H_{13}N_4OCl$ (312,8)

MS: 276 (M^+ - 36 (HCl)).

IR (KBr): ν_{NH_3} + 3220 - 2700; $\nu_{C=NOH}$ 1634 cm^{-1} (?).

3-Nitro-benzo(b)thiophen (104)

Zu einer 50° warmen Lösung von 100 g (0,74 Mol) Benzo(b)thiophen in 125 ccm Eisessig tropfte man ein Gemisch aus 50 ccm Salpetersäure (d=1,52) und 40 ccm Wasser. Die Lösung färbte sich spontan rot und die Temperatur stieg auf 75 - 80° an. Nachdem die Salpetersäure zugetropft war, erwärmte man auf 110° bis die Stickstoffoxidentwicklung aufhörte.
Nach 2-tägigem Stehen hatte sich das Reaktionsprodukt in großen Drusen abgeschieden. Es wurde abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Aus der Mutterlauge konnte durch Versetzen mit Wasser ein rotes Öl gewonnen werden, das im Eisbad kristallisierte. Beide Produkte wurden zusammen aus Petroläther (50 - 70°) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Es wurden 47 g (37%) 104 in langen gelben Nadeln vom Schmp. 80 - 81° gewonnen.

$C_8H_5NO_2S$ (179,2)

Ber.	C 53,62	H 2,81	N 7,82	S 17,89
Gef.	C 53,59	H 2,81	N 7,73	S 18,09

IR (KBr): ν_{CH} (aliph.) 3105; ν_{as} (NO_2) 1522; ν_s (NO_2) 1333 cm^{-1}.

NMR (60 MHz, d-DMSO): arom. Prot. m 7,35 - 8,6 (4); =CH s 9,25 (1).

aci-Dinitro-3.3'-(di-thionaphthenyl-2.2'-tetrahydrid-2.3.2'.3')-di-natriumsalz (106)

Eine siedende Lösung von 23 g (0,12 Mol) 104 in 400 ccm Äthanol ließ man unter schnellem Rühren zu einem Gemisch von Natriumdisulfid - bereitet aus 157 g krist. Natriumsulfid und 20,9 g Schwefel - und 390 ccm 2n Natriumhydroxidlösung fließen. Das Reaktionsgemisch erstarrte im Laufe weniger Minuten zu einem Kristallbrei der aci-Dinitroverbindung. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit 2n Natriumhydroxidlösung gut ausgewaschen und getrocknet. Beim Versuch 106 durch Umkristallisieren zu reinigen, zersetzte sich die Substanz. 106 wurde daher so weiterverarbeitet.
Rohausbeute: 24 g (73%).

NMR (60 MHz, D_2O): CH s 6,19 (2); H_1 - H_3 m 6,94 - 7,28 (6); H_4 m 8,05 - 8,25 (2).

3.3'-Diamino-bis-benzo(b)thiophenyl-(2.2') (113)

6 g 106 wurden in kleinen Portionen unter gutem Rühren in eine Zinn(2)chlorid-Eisessig-Suspension, bestehend aus 18,7 g Zinn(2)chlorid und 7 ccm Eisessig, eingetragen. Nach 3 Stdn. wurde die gelbgefärbte "Reduktionslösung" in einem Scheidetrichter mit Äther überschichtet und bis zur alkalischen Reaktion mit eisgekühlter 2n Natriumhydroxidlösung versetzt. Es wurde viermal mit Äther ausgeschüttelt, wobei sich der Äther durch Luftoxydation schwach rot färbte. 113 wurde nicht als Substanz isoliert, sondern die eingedampfte Ätherlösung in Äthanol aufgenommen und im alkalischen Medium mit rotem Blutlaugensalz oxidiert.

Der dabei ausgefallene Niederschlag wurde heiß in Benzol gelöst und an Kieselgel in Cyclohexan/Benzol (1:1) chromatographiert.

Thioindigo-monimid (115)

Die erste rote Zone des Oxydationsproduktes von 113 bestand aus Thioindigo (1c) und Thioindigo-monimid (115) (94 mg). Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan (4:1) konnten daraus 17 mg (0,5%) 115 in roten Kristallen vom Schmp. 237° isoliert werden.

$C_{16}H_9NOS_2$ (295,4)

Ber.	C 65,06	H 3,07	N 4,74	S 21,71
Gef.	C 64,73	H 3,11	N 4,66	S 22,14

Thioindigo-diimid (114)

Die zweite rote Zone des Oxydationsproduktes von 113 enthielt 118 mg (3,5%) 114 vom Schmp. 229°.

$C_{16}H_{10}N_2S_2$ (294,4)

Ber.	C 65,28	H 3,42	N 9,52	S 21,78
Gef.	C 65,14	H 3,37	N 9,61	S 22,03

Thioindigo-dianilid (119)

119 wurde analog 94 aus 0,59 g (2 mMol) Thioindigo (1c), 5 g Anilin und 0,6 g Borsäure synthetisiert. Ausbeute: 107 mg (12%) rotes Kristallpulver vom Schmp. 241°.

$C_{28}H_{18}N_2S_2$ (446,6)

Ber.	C 75,30	H 4,06	N 6,27	S 14,36
Gef.	C 75,12	H 3,97	N 6,39	S 14,57

Dehydroindigo (126)

13,1 g (0,05 Mol) 1a, 17,9 g (0,075 Mol) Bleidioxid[148] und 15 g wasserfreies Calciumchlorid wurden in 1300 ccm tr. Benzol unter Rückfluß 1 Stde. gekocht. Nach gelindem Abkühlen gab man 5 g Eisessig in 50 ccm Benzol hinzu und kochte erneut 30 Min. unter Rückfluß. Es wurde heiß filtriert und die Benzollösung auf ein Viertel ihres Volumens eingeengt. Beim Abkühlen fielen 6,1 g (47%) 126 in roten Nadeln aus.

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1752, 1724; $\nu_{C=N}$ 1595 cm^{-1} (?).

Versuche zur Darstellung von 3.3'-Dithion-indigo (27)

2,6 g (0,01 Mol) 1a und 1,11 g (0,002 Mol + 25% Überschuß) Phosphorpentasulfid wurden unter Stickstoff in 150 ccm tr. Pyridin 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gab man die Mischung zu 700 ccm

Petroläther (50 - 70°), extrahierte dreimal mit Wasser, zweimal mit 2n Salzsäure und noch zweimal mit Wasser. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Rückstand: 2,55 g 1a.

Auch bei einer Reaktionszeit von 24 Stdn. erfolgte keine Umsetzung. Desgleichen blieben Versuche mit Tetralin als Lösungsmittel erfolglos.

2,6 g (0,01 Mol) 126 und 0,98 g (0,002 Mol + 10%) Phosphorpentasulfid wurden in 150 ccm tr. Tetralin 4 Stdn. auf 180° erwärmt. Das Lösungsmittel wurde dann im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum bei 210° sublimiert. Es wurden 2,25 g durch geringe Spuren Indigo verunreinigtes Dehydroindigo zurückgewonnen.

Die Schwefelung konnte weder durch längere Reaktionszeit noch durch einen großen Überschuß an Phosphorpentasulfid erzwungen werden.

S(3-indolyl)-thiuroniumjodid (134)

Zu einer Lösung von 7,6 g (0,1 Mol) Thioharnstoff und 11,7 g (0,1 Mol) Indol (45) in 50 ccm Wasser und 150 ccm Methanol wurden bei Raumtemperatur 25,4 g Jod - gelöst in 100 ccm ges. Kaliumjodidlösung - gegeben. Nachdem das Jod reagiert hatte, wurde das Lösungmittel im Vakuum abgezogen, die schwach grüngefärbte Kristallmasse ausgiebig mit Kaliumjodidlösung

und anschließend mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 30,4 g (94%) 134 gewonnen.

IR (KBr): ν_{NH_2} + 3320 - 3060; δ_{NH_2} + 1632; δ_{NH} 1414 oder 1427 cm^{-1}.

NMR (60 MHz, d-DMSO): arom. Prot. m 7,12 - 7,68 (4); =CH d 7,97 (1, J = 2,5 Hz); NH_2 s (breit) 8,6 (4); NH d 11,95 (1, J = 2,5 Hz).

3-Mercaptoindol (132a)

15,9 g (0,05 Mol) 134 wurden mit 100 ccm 1n Natriumhydroxidlösung unter Rühren und Stickstoff als Schutzgas 15 Min. auf 85 - 90° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit 2n Salzsäure angesäuert und der ausgefallene leicht gelbgefärbte Niederschlag abgesaugt. 132a wurde durch Sublimation im Hochvakuum bei 85° gereinigt. Wir erhielten 5,9 g (81%) 132a in farblosen Prismen vom Schmp. 100°.

C_8H_7NS (149,2)

Ber.	C 64,38	H 4,72	N 9,39	S 21,51
Gef.	C 64,21	H 4,64	N 9,48	S 21,78

IR (KBr): ν_{NH} 3385; ν_{CH} (aliph.) 3100; ν_{SH} 2508; δ_{NH} 1410 cm^{-1}.

NMR (100 MHz, $CDCl_3$): SH d 2,83 (1); (J = 2 Hz); arom. Prot. m 7,02 - 7,38 (4); =CH m 7,56 - 7,84 (1); NH (breit) 7,94 (1).

3.3'-Diindolyl-disulfid (135)

132a wurde durch Luftsauerstoff, Wasserstoffperoxid, Eisen(3)chlorid und rotem Blutlaugensalz zu 135 oxydiert. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhielten wir fast farblose, derbe Prismen vom Schmp. 215 - 217°.

$C_{16}H_{12}N_2S_2$ (296,4)

Ber.	C 64,83	H 4,08	N 9,45	S 21,64
Gef.	C 64,71	H 4,03	N 9,61	S 21,87

IR (KBr): ν_{NH} 3413; ν_{CH} (aliph.) 3117; $\nu_{C=C}$ 1663 (?); δ_{NH} 1401 cm^{-1}.

NMR (100 MHz, d-DMSO): arom. Prot. und =CH m 6,94 - 7,54 (10); NH s 11,52 (2).

3-Rhodanoindol (139)

Eine Suspension von 75 g Kaliumrhodanid in 95 ccm abs. Methanol wurde unter starkem Rühren in einem Trockeneis/Methanol-Bad auf -70° gekühlt. Zu dieser Suspension tropfte man unter Rühren eine gleichfalls gekühlte Lösung von 60 g Brom in 280 ccm Methanol so langsam zu, daß die Temperatur nicht über -60° anstieg. Dann gab man eine Lösung von 44g Indol (45) in 280 ccm abs. Methanol - ebenfalls gekühlt - bei -70° in einer Portion zu der Thiocyanlösung. Es wurde 1 Stde. bei -70° gerührt. Darauf ließ man die Temperatur auf 20° ansteigen. Die Mischung wurde auf 750 g Eis gegossen und das 3-Rhodanoindol (139) abgesaugt. Zur Reinigung

wurde im Hochvakuum bei 80° sublimiert. Wir erhielten weiße Prismen vom Schmp. 77 - 78°. Die Ausbeute betrug 53 g (86%).

$C_9H_6N_2S$ (174,2)

Ber.	C 62,05	H 3,47	N 16,08	S 18,40
Gef.	C 62,00	H 3,49	N 16,06	S 18,45

IR (KBr): ν_{NH} 3343; ν_{CH} (aliph.) 3112; $\nu_{C\equiv N}$ 2160; δ_{NH} 1417 cm^{-1}.

NMR (60 MHz, d-DMSO): arom. Prot. und =CH m 7,04 - 8,0 (5); NH (breit) 11,93 (1).

Reaktion von 139 mit Basen

8,7 g (0,05 Mol) 139 wurden mit 150 ccm einer 10%-igen Natriumhydroxidlösung unter Rückfluß gekocht. Nach 2 Stdn. wurde abgekühlt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und aus wässrigem Äthanol umkristallisiert. Der Schmp. von 215° sowie die IR- und NMR-Spektren identifizierten die Substanz eindeutig als 3.3'-Di-indolyl-disulfid (135).

3.3'-Dithionindigo aus 3-Thion-isatin (35)

3,26 g (0,02 Mol) 35 wurden mit 4,58 g (0,02 Mol + 10%) Phosphorpentachlorid in 80 ccm tr. Benzol unter Rühren und Rückfluß 7 Stdn. gekocht. Es wurde heiß filtriert (Rückstand 1,3 g) und 4 Stdn. unter Rühren

Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die anfangs dunkelbraune Lösung hellte sich dabei auf und es fiel ein brauner Niederschlag aus. Anschließend wurde noch etwa 12 Stdn. unter Luftzutritt gerührt. Der okerfarbene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ammoniumsulfidlösung, wenig Äthanol und Äther gewaschen und getrocknet. Es wurden 2,2 g eines gelb-okerfarbenen Pulvers isoliert.

Die Substanz ließ sich weder umkristallisieren noch sublimieren. Das IR-Spektrum des Rohproduktes weist Banden auf, die die Struktur 27b möglich erscheinen lassen.

"Ciba Lackrot B" (143)[136]

26,2 g (0,1 Mol) 1a, 93 g (0,6 Mol) Phenylessigsäurechlorid und 250 g Nitrobenzol wurden unter Rühren auf 180° erhitzt, bis die Farbe der Lösung weinrot war. Nach dem Erkalten wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit Äthanol gut gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Es wurden 26,3 g (57%) 143 in Form von roten Nadeln erhalten; Schmp. > 360°.

$C_{32}H_{18}N_2O_2$ (462,5)

Ber.	C 83,10	H 3,92	N 6,06
Gef.	C 83,21	H 3,90	N 6,12

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1630; $\nu_{C=C}$ 1553 cm^{-1}.

Reduktionsversuch von 143

500 mg (0,01 Mol u. 30% Überschuß) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 300 ccm trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Dabei wurden 4,6 g (0,01 Mol) 143 aus einer Soxlhet-Apparatur extrahiert.

Nach einer Woche wurde der Versuch abgebrochen. In der Extraktionshülse befanden sich noch 4,5 g 143, die restlichen 100 mg waren durch den großen Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid vollständig reduziert. Im NMR-Spektrum konnten nur noch Signale aliphatischer Protonen gefunden werden.

Dimerisierungsversuch von Cyclopentyliden-oxindol-(3)

13,6 g (0,066 Mol) Cyclopentyliden-oxindol-(3) (30) wurden mit 15,1 g (0,066 Mol + 10%) Phosphorpentachlorid in 100 ccm trockenem Benzol unter Rückfluß gekocht. Nach ca. 30 Min. setzte eine sehr heftige Gasentwicklung ein, die das Reaktionsgemisch bis in den Rückflußkühler steigen ließ. Gleichzeitig verfärbte sich der ganze Kolbeninhalt graubraun.

Die Reaktion wurde abgebrochen und durch Hinzufügen von Wasser versucht, das Ausgangsprodukt zurückzugewinnen. Es konnte jedoch nur ein schwarzbraunes Pulver isoliert werden, das nicht näher untersucht wurde.

3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-(dicyanomethylen))-indolin (146)

0,96 g (3 mMol) 44 und 0,46 g (3 mMol + 15%) Malonsäuredinitril wurden in 25 ccm Eisessig 1 1/2 Stdn. auf 60 - 70° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, in Chloroform gelöst und an Kieselgel chromatographiert.

Eine blaue Vorzone wurde mit Chloroform eluiert, während das Hauptprodukt erst mit Essigsäureäthylester eluiert werden konnte. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielten wir 225 mg (23%) 146 in blaugrünen Kristallen vom Schmp. 243 - 245°.

$C_{19}H_{11}N_5$ (309,3)

MS: 309 (M^+).

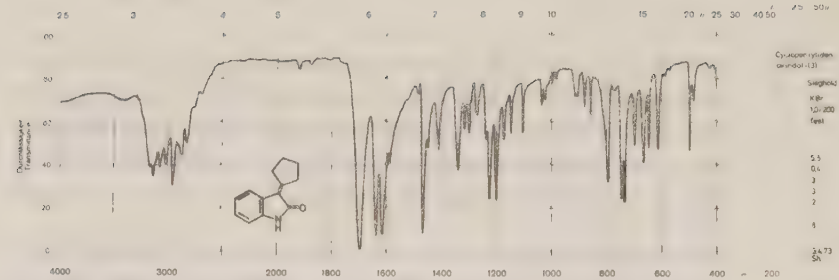


Abb. 72: IR-Spektrum von Cyclopentyliden-oxindol-(3) (30) in KBr.

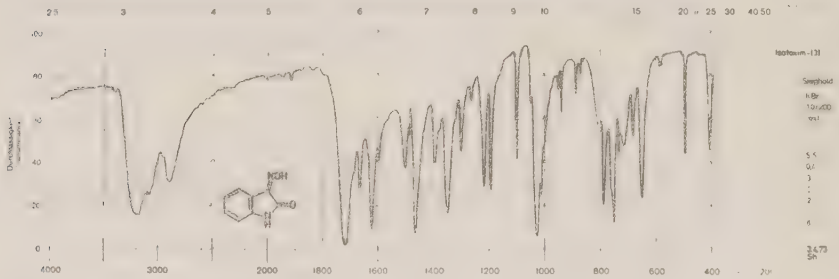


Abb. 73: IR-Spektrum von Isatoxim-(3) (31) in KBr.

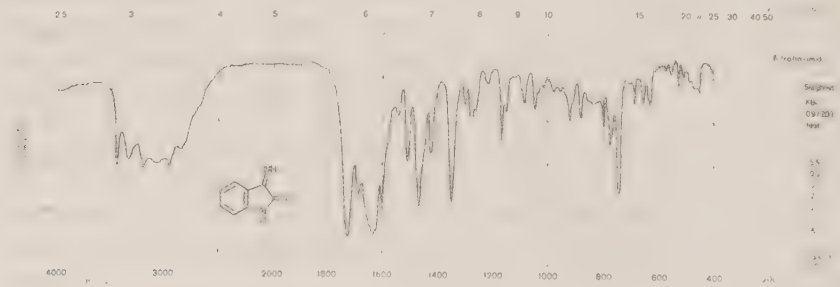


Abb. 74: IR-Spektrum von β-Isatin-imid (32) in KBr.

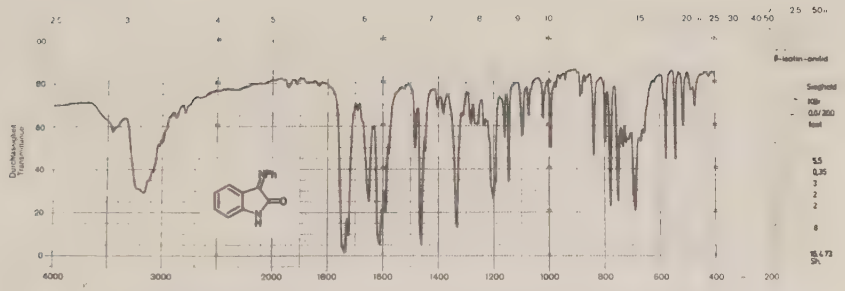


Abb. 75: IR-Spektrum von β-Isatin-anilid (33) in KBr.

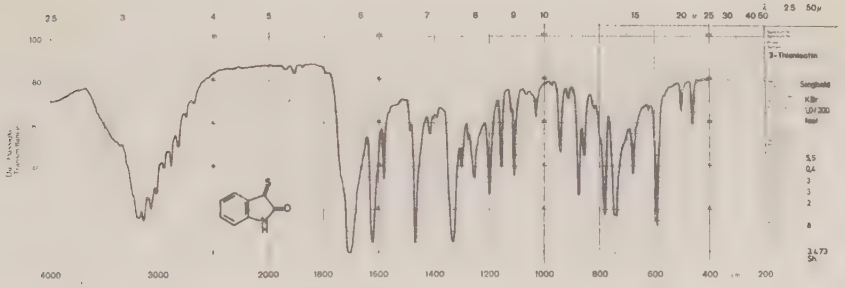


Abb. 76: IR-Spektrum von 3-Thionisatin (35) in KBr.

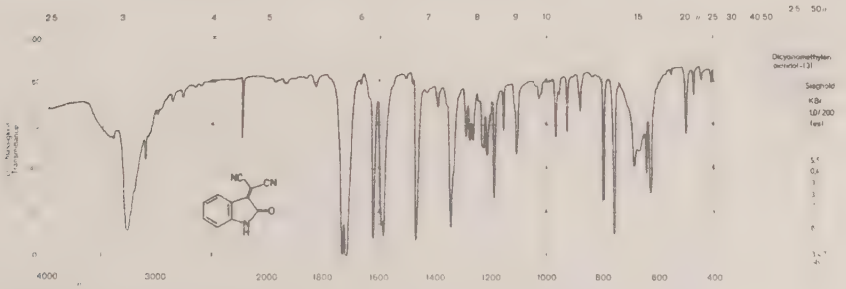


Abb. 77: IR-Spektrum von Dicyanomethylen-oxindol-(3) (36) in KBr.

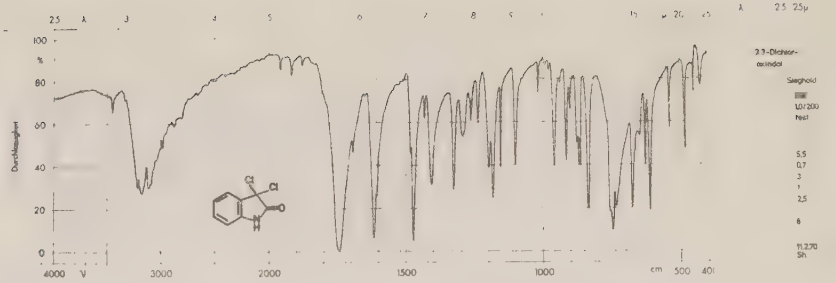


Abb. 78: IR-Spektrum von 3.3-Dichloroxindol (141) in KBr.

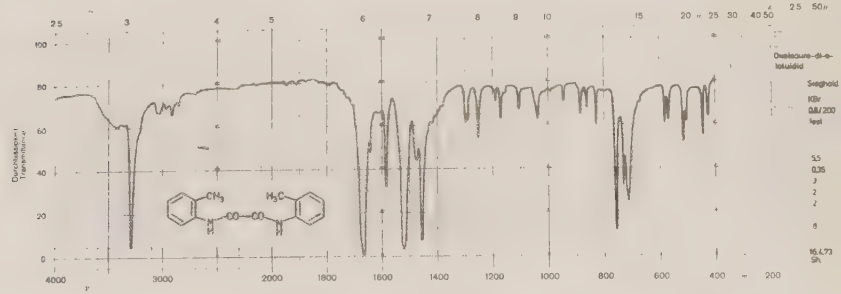


Abb. 79: IR-Spektrum von Oxalsäure-di-o-toluidid (38) in KBr.

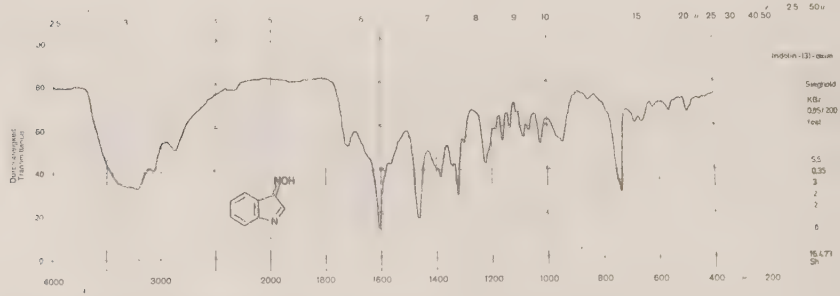


Abb. 80: IR-Spektrum von Indolin-(3)-oxim (46) in KBr.

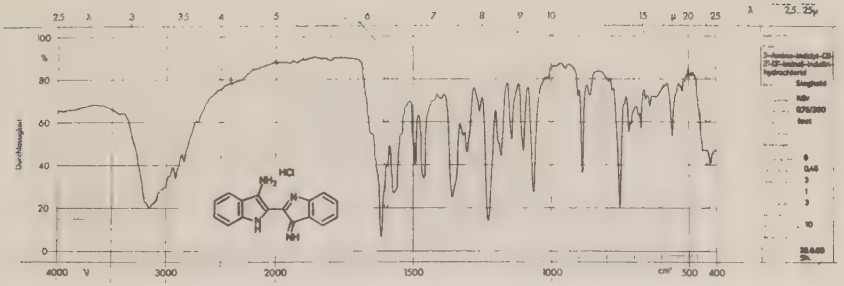


Abb. 81: IR-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin-hydrochlorid (43) in KBr.

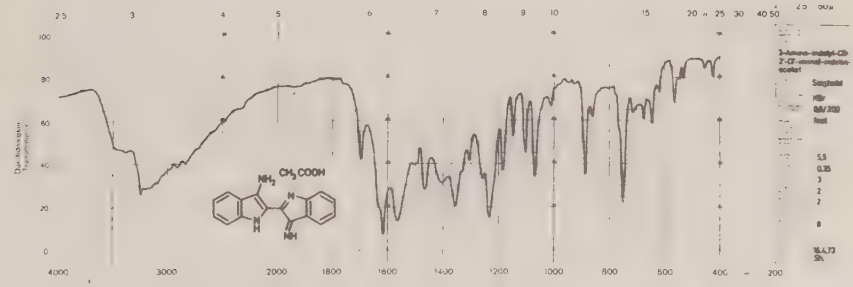


Abb. 82: IR-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin-acetat (44) in KBr.

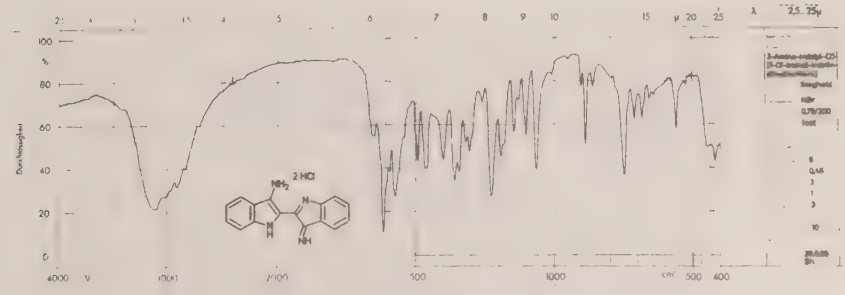


Abb. 83: IR-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin-dihydrochlorid in KBr.

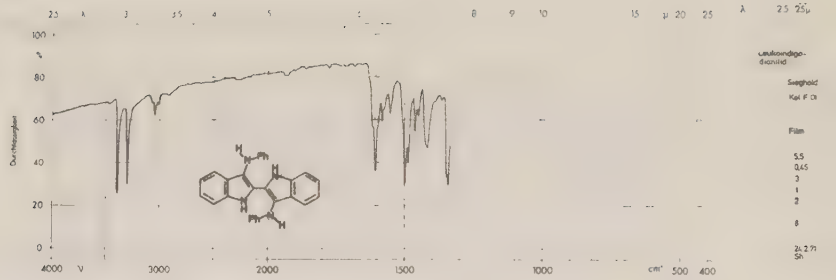


Abb. 84: IR-Spektrum von Leukodianilid in Kel F Öl.

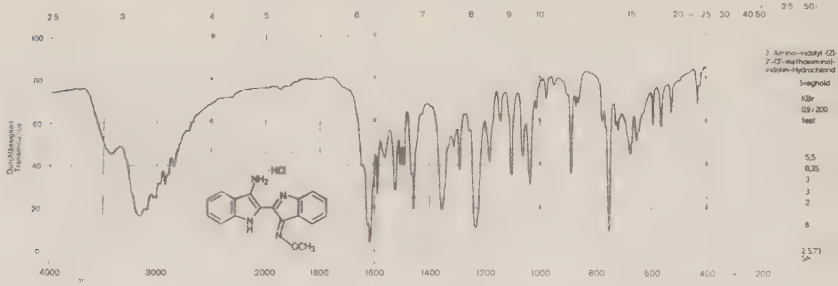


Abb. 85: IR-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-methoximino)-indolin-hydrochlorid in KBr.

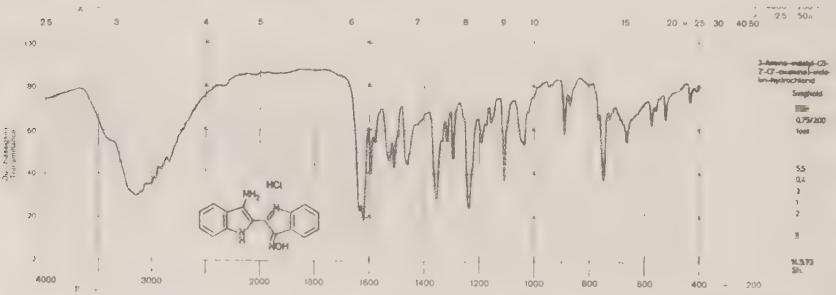


Abb. 86: IR-Spektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-oximino)-indolin-hydrochlorid (102) in KBr.

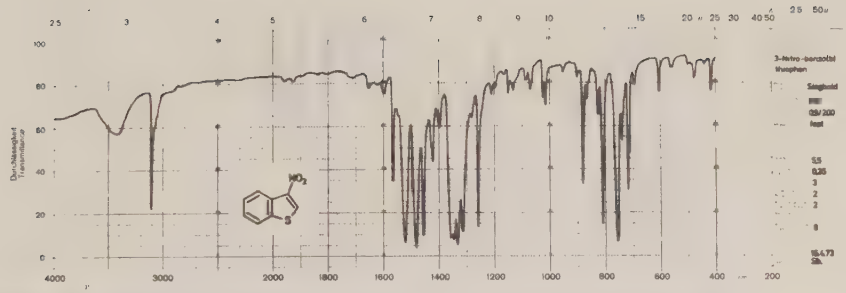


Abb. 87: IR-Spektrum von 3-Nitro-benzo(b)thiophen (104) in KBr.

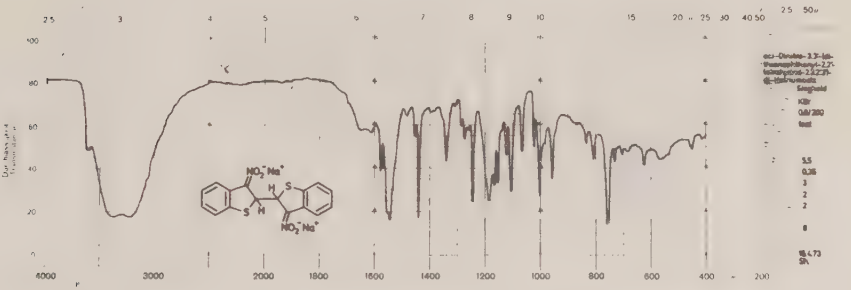


Abb. 88: IR-Spektrum von aci-Dinitro-3.3'-(di-thionaphthenyl-2.2'-tetrahydrid-2.3.2'.3')-di-Natriumsalz (106) in KBr.

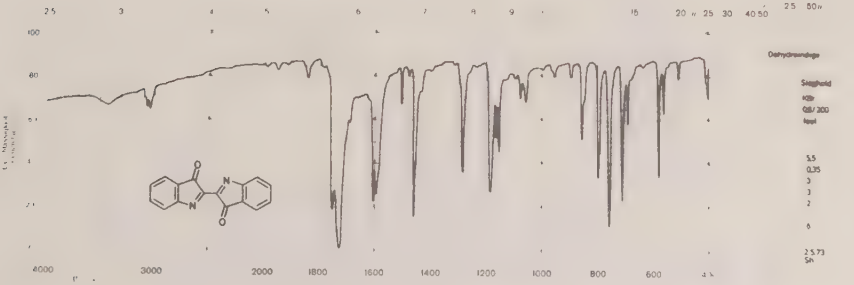


Abb. 89: IR-Spektrum von Dehydroindigo (126) in KBr.

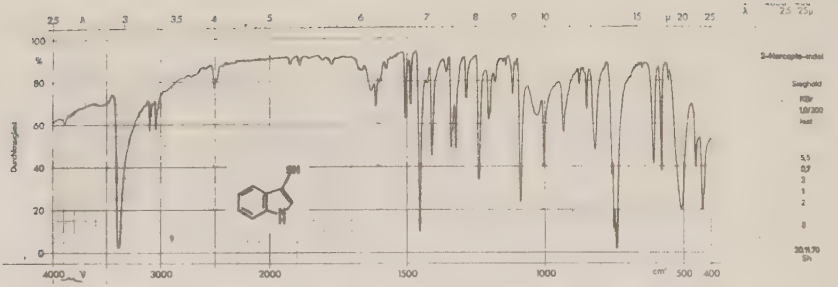


Abb. 90: IR-Spektrum von 3-Mercaptoindol (132a) in KBr.

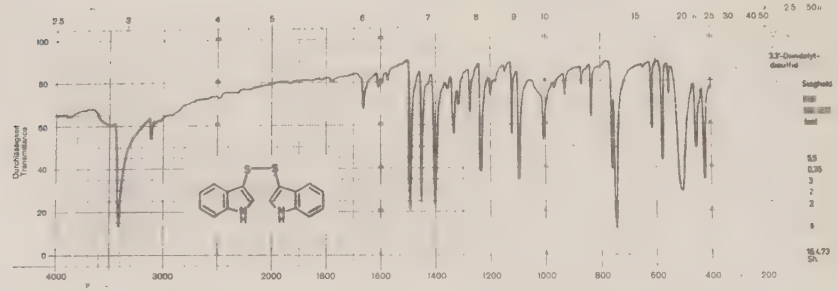


Abb. 91: IR-Spektrum von 3.3'-Diindolyl-disulfid (135) in KBr.

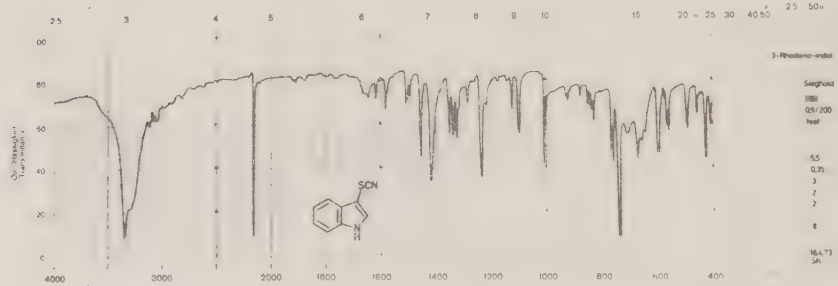


Abb. 92: IR-Spektrum von 3-Rhodanoindol (139) in KBr.

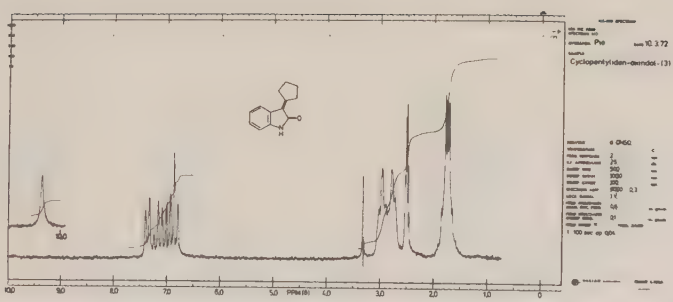


Abb. 93: NMR-Spektrum von Cyclopentyliden-oxindol-(3) (30) (100 MHz).

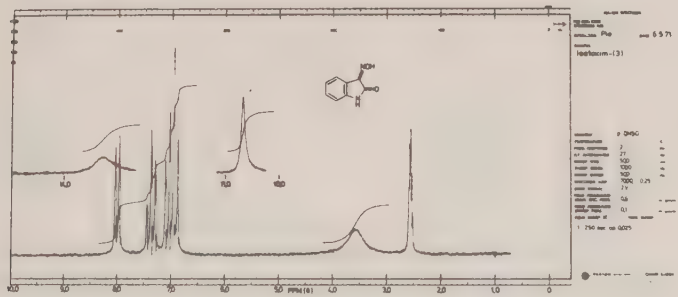


Abb. 94: NMR-Spektrum von Isatoxim-(3) (31) (100 MHz).

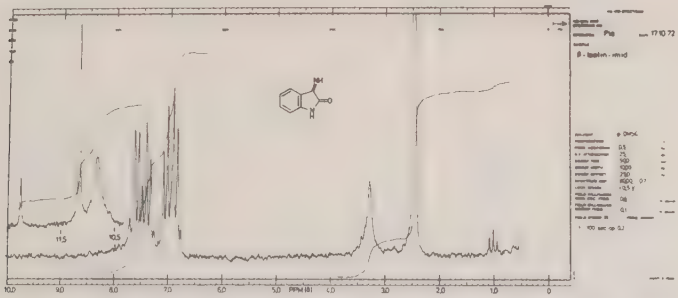


Abb. 95: NMR-Spektrum von β-Isatin-imid (32) (100 MHz).

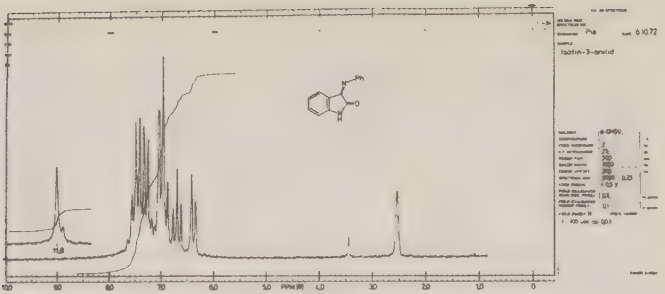


Abb. 96: NMR-Spektrum von Isatin-3-anilid (33) (100 MHz).

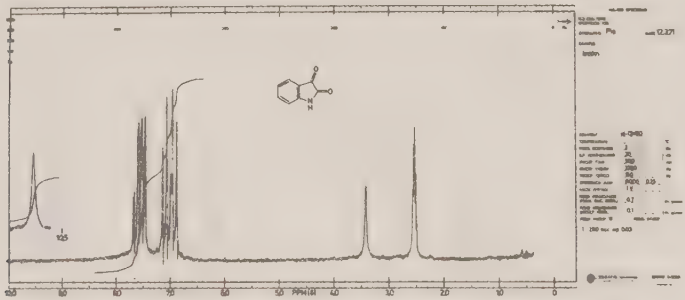


Abb. 97: NMR-Spektrum von Isatin (34) (100 MHz).

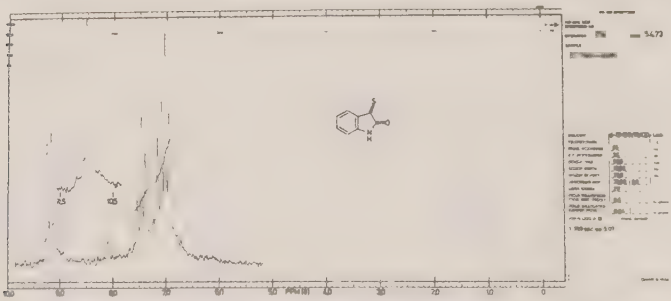


Abb. 98: NMR-Spektrum von 3-Thion-isatin (35) (100 MHz).

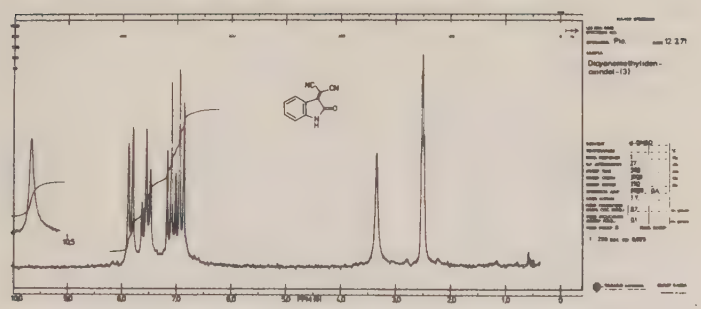


Abb. 99: NMR-Spektrum von Dicyanomethylen-oxindol-(3) (36) (100 MHz).

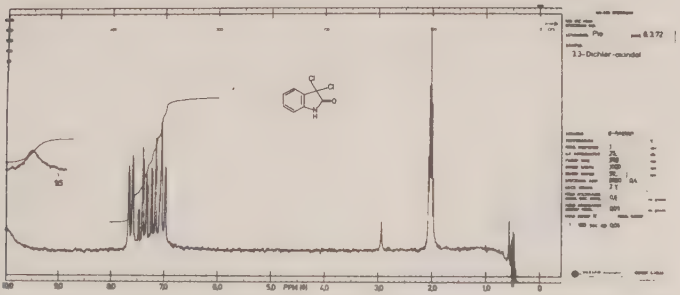


Abb. 100: NMR-Spektrum von 3.3-Dichloroxindol (141) (100 MHz).

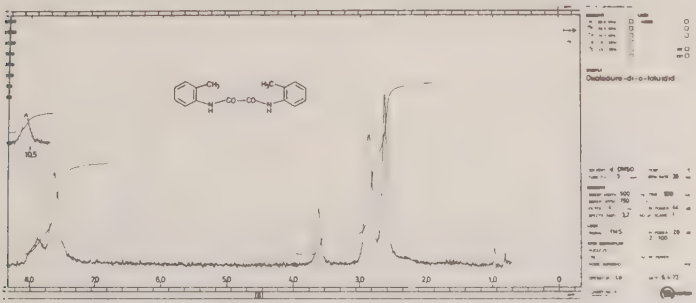


Abb. 101: NMR-Spektrum von Oxalsäure-di-o-toluidid (38) (60 MHz).

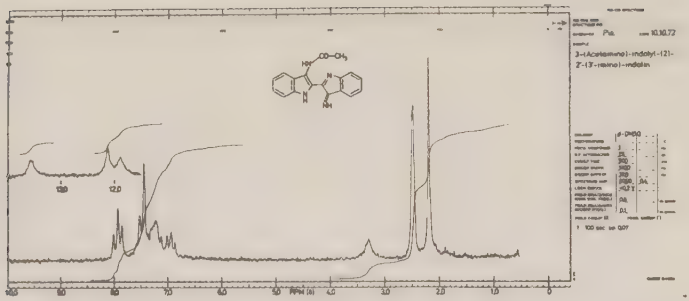


Abb. 102: NMR-Spektrum von 3-(Acetamino)-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin (92) (100 MHz).

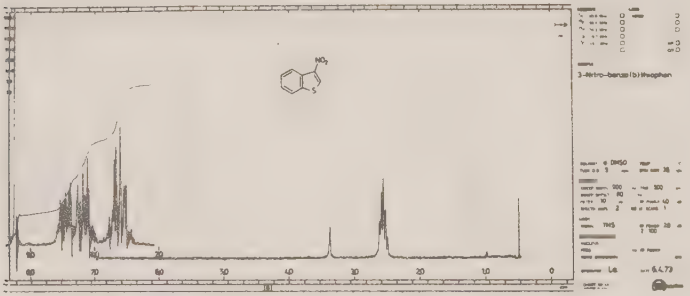


Abb. 103: NMR-Spektrum von 3-Nitro-benzo(b)thiophen (104) (60 MHz).

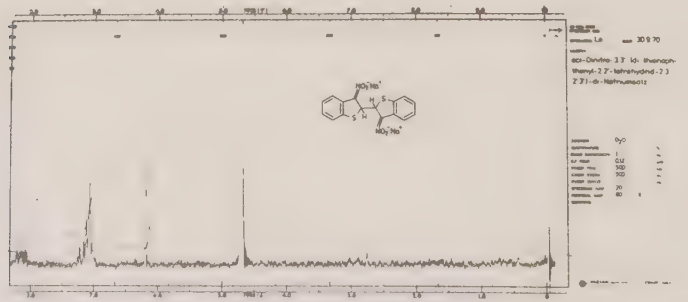


Abb. 104: NMR-Spektrum von aci-Dinitro-3.3'-(di-thionaphthenyl-2.2'-tetrahydrid-2.3.2'.3')-di-Natriumsalz (106) (60 MHz).

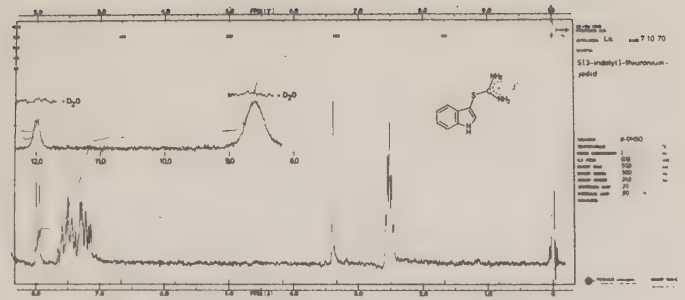


Abb. 105: NMR-Spektrum von S(3-indolyl)-thiuronium-jodid (134) (60 MHz).

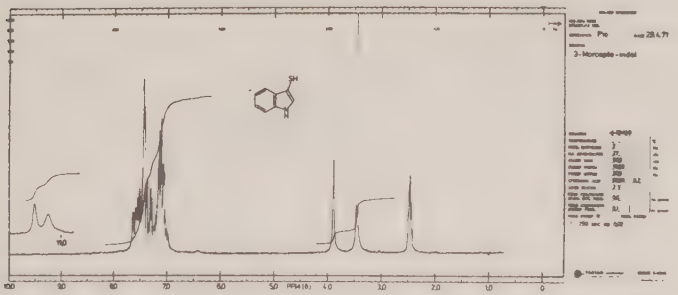


Abb. 106: NMR-Spektrum von 3-Mercaptoindol (132a) (100 MHz).

Abb. 107: NMR-Spektrum von 3.3'-Diindolyl-disulfid (135) (100 MHz).

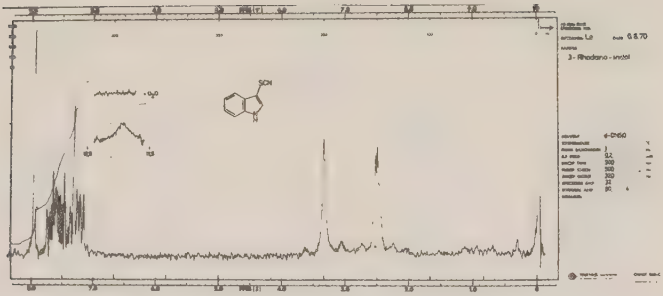


Abb. 108: NMR-Spektrum von 3-Rhodanoindol (139) (60 MHz).

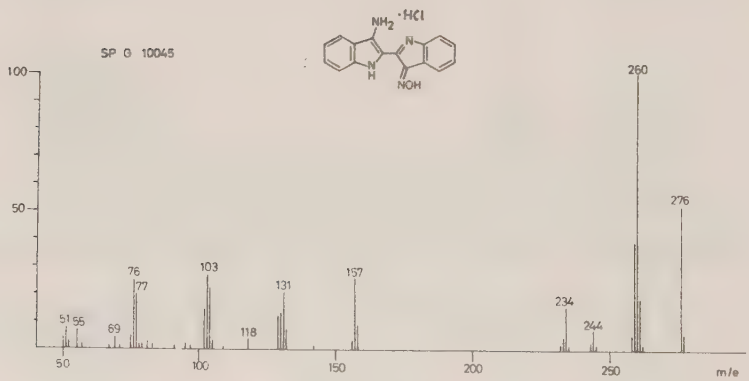


Abb. 109: Massenspektrum von 3-Amino-indolyl-(2)-2'-(3'-imino)-indolin-hydrochlorid (102).

Lebenslauf

Am 19. Februar 1942 wurde ich, Hartmut Sieghold, als Sohn des im Krieg gefallenen Oberleutnants Karl-Heinz Sieghold und seiner Ehefrau Erika, geb. Niemann, in Osnabrück geboren.
Ostern 1948 wurde ich in Osnabrück eingeschult. Nach vier Jahren Volksschule besuchte ich die Wittekind-Mittelschule und bestand im Frühjahr 1958 die Aufnahmeprüfung am Wirtschaftsgymnasium in Osnabrück, wo ich im Februar 1961 die Reifeprüfung ablegte.
Im Sommersemester 1961 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn, legte dort im Oktober 1964 das Diplom-Vorexamen für Chemiker ab und wechselte dann zur Fortsetzung meiner Studien an die Georg-August-Universität in Göttingen über. Nach Abschluß des Organisch-chemischen Praktikums schrieb ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Lüttke meine Diplomarbeit "Infrarotspektroskopische Untersuchungen an isotopenmarkierten Indigo-Farbstoffen" und bestand die Diplomprüfung für Chemiker im Februar 1969. Seither bin ich mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt gewesen; daneben seit November 1970 als wissenschaftlicher Assistent an der Abhaltung des Organisch-chemischen Praktikums beteiligt.
Seit November 1970 bin ich mit der Steuerberaterin Ursula Sieghold, geb. Sebbes, verheiratet.

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren Dr. W. Lüttke, Dr. H. Brockmann, Dr. U. Schöllkopf, Dr. G. Spiteller, Dr. W. Jost, Dr. H.G. Wagner, Dr. W. Bingel, Dr. H. Strehlow, Dr. O. Glemser, Dr. M. Schmidt, Dr. C. Mahr, Dr. E. Pfeil, Dr. K. Dimroth, Dr. W. Walcher und Dr. H. Kuhn.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. G. Spiteller für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. O. Pfundt und Herrn M. Beller für die Ausführung der Analysen sowie Herrn Dr. G. Schrumpf, Frl. Pietzsch und Herrn Leonhardt für die Aufnahme der NMR-Spektren.